



AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE  
**PUSA**

# VERBAUX DES SEANCES

DE LA SOCIÉTÉ

# SCIENCES

PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

---

Année 1899-1900

---

PARIS

GAUTHIER-VILLARS & FILS

IMPRIMEURS-LIBRAIRES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU  
DES LONGITUDES, SUCCESSIONS DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

---

A BORDEAUX

CHEZ FERET & FILS, LIBRAIRES

15, cours de l'Intendance, 15

---

1900



# LISTE

DES

ET VICE-PRÉSIDENTS DE LA SOCIÉTÉ

de 1853 à 1900

ANNÉE	PRÉSIDENT	VICE-PRÉSIDENT
1853-1854	BAZIN.	DELBOS.
1854-1855	BAZIN.	»
1855-1856	BAZIN.	»
1856-1857	ORÉ.	»
1857-1858	BAUDRIMONT.	»
1858-1859	BAZIN.	»
1859-1860	BAUDRIMONT.	»
1860-1861	ABRIA.	»
1861-1862	LESPIAULT.	ORÉ.
1862-1863	BAUDRIMONT.	ROYER.
1863-1864	ORÉ.	AZAM.
1864-1865	AZAM.	ROYER.
1865-1866	ROYER.	H. GINTRAC.
1866-1867	H. GINTRAC.	O. DE LACOLONGE.
1867-1868	O. DE LACOLONGE.	GLOTIN.
1868-1869	GLOTIN.	JEANNEL.
1869-1870	LINDER.	DELFORTERIE.
1870-1871	LINDER.	DELFORTERIE.
1871-1872	DELFORTERIE.	ABRIA.
1872-1873	ABRIA.	RATHEAU.
1873-1874	BAUDRIMONT.	SERRÉ-GUINO.
1874-1875	SERRÉ-GUINO.	BAYSSELLANCE.
1875-1876	BAYSSELLANCE.	LOQUIN



ANNÉE	PRÉSIDENT	VICE
1876-1877	LOQUIN.	HAUTREUX.
1877-1878	HAUTREUX.	E. BOUTAN.
1878-1879	E. BOUTAN.	MICÉ.
1879-1880	DUPUY.	MILLARD.
1880-1881	MILLARDET.	DE LAGRANDEVAL.
1881-1882	DE LAGRANDEVAL.	G. RAYET.
1882-1883	G. RAYET.	FOURNET.
1883-1884	G. RAYET.	FOURNET.
1884-1885	G. RAYET.	FOURNET.
1885-1886	G. RAYET.	BOUCHARD.
1886-1887	G. RAYET.	BOUCHARD.
1887-1888	G. RAYET.	AZAM.
1888-1889	G. RAYET.	TANNERY.
1889-1890	TANNERY.	GAYON.
1890-1891	AZAM.	GAYON.
1891-1892	DUPUY.	GAYON.
1892-1893	DROGUET.	BLAREZ.
1893-1894	BAYSSELLANCE.	BLAREZ.
1894-1895	BLAREZ.	HAUTREUX.
1895-1896	DE LAGRANDEVAL.	HAUTREUX.
1896-1897	DURÈGNE.	BOULOUCHE.
1897-1898	BOULOUCHE.	STROHL.
1898-1899	STROHL.	RENOUS.
1899-1900	RENOUS.	SARRAN.

# LISTE DES MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ

Pendant l'année 1899-1900.

## Composition du Bureau pour l'année 1899-1900.

MM. RENOUS, *Président.*

SARRAN, *Vice-Président.*

BRUNEL, *Secrétaire général.*

GOGUEL, { *Secrétaires adjoints*

HUGOT, {

PRÉVOST, *Archiviste.*

CHEVALLIER, *Trésorier.*

GAYON, O. ✱,

MILLARDET, ✱,

FIGUIER, ✱,

PÉREZ, ✱,

BAYSSELLANCE, O. ✱,

DURÈGNE,

DE LAGRANDEVAL, ✱,

BOULOUCHE,

LESPIAULT, O. ✱,

STROHL ✱,

BLAREZ,

DROGUET, ✱,

*Membres du Conseil.*

## Membres titulaires (1).

MM. AIGNAN, inspecteur d'Académie, à Vannes.

ARRIVAUT, préparateur à la Faculté des Sciences.

\*ASTOR, professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.

AUGIS, ✱, ingénieur de la Compagnie du Midi en retraite.

AVRIL, ✱, ingénieur de la Compagnie du Gaz.

BARCKHAUSEN, O. ✱, professeur à la Faculté de Droit.

BARTHE, professeur à la Faculté de Médecine.

BAYSSELLANCE, O. ✱, ingénieur des Constructions navales en retraite, ancien maire de Bordeaux.

BEAUVAIS, ingénieur civil.

BERGONIE ✱, professeur à la Faculté de Médecine.

BICHON, licencié ès sciences.

BLAREZ, professeur à la Faculté de Médecine.

BOULOUCHE, professeur au Lycée.

(1) Les membres dont le nom est précédé d'un astérisque sont membres à vie.

**MM. BOUVIER**, préparateur à la Faculté des Sciences.  
**BOYER**, préparateur à la Faculté des Sciences.  
**BRUNEL**, doyen de la Faculté des Sciences.  
**CARDE**, ingénieur civil.  
**CARLES**, agrégé à la Faculté de Médecine.  
**CARMIGNAC-DESCOMBES** \*, directeur des Manufactures de l'État à Nantes.  
**CAUBET**, chef de travaux à la Faculté des Sciences.  
**CHADU**, professeur au Lycée.  
**CHAINED**, préparateur à la Faculté des Sciences.  
**CHENEVIER**, chimiste en chef au Chemin de fer du Midi.  
**CHEVALLIER**, préparateur à la Faculté des Sciences.  
**CHEVASTELON**, professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.  
**CHIPART**, ingénieur des Mines.  
**COLOT**, licencié ès sciences, professeur de Mathématiques.  
**COULON** (l'abbé), licencié ès sciences.  
**DELMAS**, ingénieur principal aux Usines du Creusot.  
**DENIGÈS**, professeur à la Faculté de Médecine.  
**DEVAUX**, professeur à la Faculté des Sciences.  
**DOUBLET**, astronome à l'Observatoire.  
**DROGUET** \*, directeur des postes et télégraphes en retraite.  
**DUBOURG**, professeur à la Faculté des Sciences.  
**DUHEM**, professeur à la Faculté des Sciences.  
**DUPOUY**, préparateur à la Faculté de Médecine.  
**DURÈGNE**, ingénieur des Télégraphes.  
**ELGOYHEN**, négociant-propriétaire.  
**ELLIE**, ingénieur civil.  
**FALLOT**, professeur à la Faculté des Sciences.  
**FAURIE**, ingénieur civil.  
**FERAUD**, professeur à la Faculté des Sciences.  
**FIGUIER** \*, professeur à la Faculté de Médecine.  
**GADEN**, négociant.  
**GARD**, préparateur à la Faculté des Sciences.  
**GAULNE** (DE), propriétaire.  
**\*GAYON, O.** \*, correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences, chimiste en chef à la Douane.  
**GENDRON**, électricien.  
**GOGUEL**, professeur à la Faculté des Sciences.  
**GOUTTES**, inspecteur divisionnaire du travail à Bordeaux.  
**GOSSART**, professeur à la Faculté des Sciences.  
**GRUVEL**, professeur à la Faculté des Sciences.  
**GUESTIER** (Daniel), négociant.  
**HADAMARD**, professeur à la Faculté des Sciences de Paris.  
**HAUTREUX** \*, lieutenant de vaisseau, directeur des mouvements du port en retraite.  
**HUGOT**, chef de travaux à la Faculté des Sciences.  
**ISSALY** (l'abbé), licencié ès sciences mathématiques.  
**JOLYET**, professeur à la Faculté de Médecine.  
**JOUET**, propriétaire.  
**JOUGUET**, professeur à l'École des Mines de Saint-Étienne.  
**KOWALSKI**, professeur de Mathématiques.  
**KÜNSTLER**, professeur à la Faculté des Sciences.

**MM. LABATUT**, préparateur à la Faculté des Sciences.  
**LABORDE**, sous-directeur de la Station agronomique.  
**LACROIX**, professeur de Mathématiques en retraite.  
**LAGACHE**, ingénieur des Arts et Manufactures.  
**LAGRANDVAL** (DE), \*, professeur honoraire de Mathématiques spéciales.  
**LANDE**, \*, agrégé à la Faculté de Médecine, médecin adjoint des hôpitaux.  
**LESSERRE**, chimiste des Douanes.  
**LENOBLE**, maître de conférences à la Faculté libre des Sciences de Lille.  
**\*LESPIAULT**, O. \*, doyen honoraire de la Faculté des Sciences.  
**LOISELEUR**, professeur au Collège de Libourne.  
**MALUS**, agrégé de l'Université, préparateur à la Faculté des Sciences.  
**MARCHIS**, professeur à la Faculté des Sciences.  
**\*MICÉ**, O. \*, recteur honoraire.  
**MILLARDET**, \*, correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences.  
**MONNET**, maître de conférences à la Faculté libre des Sciences de Lille.  
**MOREAU**, ingénieur agronome.  
**MORISOT**, préparateur à la Faculté des Sciences.  
**PACHON**, professeur agrégé à la Faculté de Médecine.  
**PALMADE**, professeur au Lycée de Montpellier.  
**PÉLABON**, professeur à la Faculté des Sciences de Lille.  
**PÉREZ**, \*, professeur à la Faculté des Sciences.  
**PICART**, professeur à la Faculté des Sciences de Lille.  
**PIONCHON**, professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.  
**PIETTRE**, professeur au Lycée de Cahors.  
**PITARD**, chef des travaux à la Faculté des Sciences.  
**PRÉVOST**, ingénieur civil des Mines.  
**RAGAIN**, licencié ès sciences, professeur au Lycée.  
**RAYET** (G.), O. \*, correspondant de l'Institut, directeur de l'Observatoire de Bordeaux.  
**RENOUS**, ingénieur civil.  
**RICHARD**, agrégé de l'Université, chef des travaux chimiques à la Faculté des Sciences.  
**RIVIÈRE**, docteur-médecin.  
**ROCH**, chimiste.  
**RODBERG**, ingénieur-directeur de la Compagnie du Gaz.  
**RODIER**, professeur au Lycée.  
**ROZIER**, professeur de Mathématiques.  
**SAINT-MARTIN** (DE), propriétaire.  
**SANSON**, professeur au Lycée.  
**SARRAN**, professeur au Lycée.  
**SAUREL**, étudiant.  
**SOULARD**, pharmacien des Hôpitaux.  
**STROHL**, \*, ingénieur en chef du Service maritime.  
**TANNENBERG** (DE), professeur à la Faculté des Sciences.  
**\*TANNERY** (P.), O. \*, ingénieur des Manufactures de l'État, à Paris.  
**TURPAIN**, préparateur à la Faculté des Sciences.  
**VALLANDE** (DE), docteur-médecin, à La Couronne (Charente).  
**VÈNE**, ingénieur civil.  
**VÈZES**, professeur à la Faculté des Sciences.  
**VIGOUROUX**, professeur à la Faculté des Sciences.  
**WINTREBERT** (l'Abbé), professeur au Grand-Séminaire.

### Membres honoraires.

- MM. DARBOUX (G.), C. ✱, membre de l'Institut, doyen de la Faculté des Sciences de Paris.  
DE TILLY, major d'Artillerie, directeur de l'arsenal d'Anvers.  
FORTI (Angelo), ancien profess. de Mathématiques au Lycée Royal de Pise.  
FRENET, ✱, professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Lyon, à Périgueux.  
KOWALSKI, directeur de l'Observatoire de l'Université impériale de Kazan (Russie).  
LINDER, O. ✱, inspecteur général des Mines, à Paris.  
RUBINI (R.), professeur à l'Université Royale de Naples.

### Membres correspondants.

- MM. ANDREEFF, professeur à l'Université de Kharkof.  
ARDISSONE, professeur de Botanique à l'École Royale d'Agriculture de Milan.  
ARIÈS, capitaine du Génie.  
BJERKNES, professeur à l'Université de Christiania.  
CURTZE (Max.), professeur au Gymnase de Thorn.  
DILLNER (G.), professeur à l'Université d'Upsal.  
ÉLIE, professeur au collège d'Abbeville.  
ERNST (A.), professeur d'Histoire naturelle à l'Université de Caracas.  
GAUTHIER-VILLARS, O. ✱, ancien élève de l'École Polytechnique, libraire éditeur, à Paris.  
GOMES TEIXEIRA (F.), professeur à l'Université de Coïmbre.  
GRAINDORGE, professeur à l'École des Mines, à Liège.  
GÜNTHER (Dr. Sig.) professeur au Gymnase d'Ansbach.  
HAILLECOURT, inspecteur d'Académie en retraite, à Périgueux.  
HAYDEN, géologue du Gouvernement des États-Unis.  
IMCHENETSKY, membre de l'Académie Impériale de Saint-Petersbourg.  
LAISANT, ✱, ancien officier du Génie, député de la Loire-Inférieure.  
MUELLER (baron Ferd. von), membre de la Société Royale de Londres, directeur du Jardin Botanique de Melbourne (Australie).  
PEAUCELLIER, O. ✱, général du génie.  
PICART, professeur de Botanique en retraite, à Marmande (Lot-et-Garonne).  
PONSOT (M<sup>me</sup>), propriétaire aux Annercaux, près Libourne.  
ROIG Y TORRES (D. Rafael), naturaliste à Barcelone, directeur de la *Crónica Científica*.  
ROUX, ✱, docteur en Médecine, à Paris.  
TRÉVISAN DE SAINT-LÉON (comte DE), à Milan.  
WEYR (Éd.), professeur à l'Université de Prague.

# TABLE DES MATIÈRES DES PROCÈS-VERBAUX

ANNÉE 1899-1900

	Pages
DUHEM. — Archimède connaissait-il le paradoxe hydrostatique?	1
GRUVEL. — Note sur deux espèces nouvelles du genre « Dichelaspis » . . . . .	2
TURPAIN. — Sur les lois de la propagation des ondes électriques. . . . .	2
BRUNEL. — Configurations spéciales sur la surface de genre zéro. . . . .	2
GRUVEL. — Sur trois espèces nouvelles de « Dichelaspis » . .	4
HADAMARD. — Sur les points doubles des contours fermés. .	4
CAUBET. — Liquéfaction des mélanges gazeux. . . . .	7
TURPAIN. — Étude comparative de diverses formes de l'interrompteur Wehnelt . . . . .	8
LABORDE. — Sur le dosage de la chaux dans les terres. . .	13
MARCHIS. — Sur les moteurs à gaz à explosion. . . . .	14
GRUVEL. — Sur le genre « Trichelaspis Stebbing » et le genre « Lepas » . . . . .	16
HUGOT. — Sur l'iodure d'azote . . . . .	17
LABORDE. — Sur la biologie du black-rot . . . . .	22
COULON. — Sur les caractéristiques de quelques équations aux dérivées partielles linéaires et à coefficients constants.	24
BARTHE. — Sur l'acide cacodylique en toxicologie. . . . .	28
VÈZES et LABATUT. — Appareil à hydrogène pur . . . . .	29
VÈZES. — Plautoxalonitrites de baryum . . . . .	34
VÈZES et LOISELEUR. — Palladonitrites mixtes . . . . .	39
LOISELEUR. — Sur l'acide palladooxalique et ses sels . . . .	43
BRUNEL. — Sur un problème de Clausen. . . . .	48
PIETTRE. — Dosage de la chaux libre contenue dans un ciment.	48
GRUVEL. — Sur une espèce nouvelle du genre <i>Scalpellum</i> provenant du Muséum. . . . .	50
GRUVEL. — Sur quelques espèces nouvelles du genre <i>Scalpellum</i> provenant des dragages du <i>Talisman</i> . . . . .	51
BRUNEL. — Sur quelques déterminants. . . . .	51
LENOBLE. — Contribution à l'étude des déformations permanentes des fils métalliques. . . . .	51

	Pages
CHEVALLIER. — Les tramways électriques et les galvanomètres sensibles . . . . .	52
BRUNEL. — Dissection géométrique. . . . .	53
GRUVEL. — Sur un point du développement du genre « Verruca » . . . . .	53
BRUNEL. — Construction cyclique des systèmes de triades. . . . .	54
GAYON et DUBOURG. — Sur l'alcool produit par le ferment mannitique . . . . .	54
GRUVEL. — Sur les espèces nouvelles du genre « Verruca » provenant du <i>Talisman</i> . . . . .	55
GRUVEL. — Sur une espèce nouvelle du genre « Alepas » provenant du British Museum ( <i>A. Lankesteri</i> ). . . . .	55
SARRAN. — Sur un changement à la définition; des densités gazeuses. . . . .	56
TURPAIN. — Transmission Duplex et Diplez par ondes électriques. . . . .	59
BARTHE. — Sur les phosphates ammonio-terreux. . . . .	59
GAYON et DUBOURG. — Sur les acides engendrés par le ferment mannitique. . . . .	61
CARLES. — Vinification des moûts saturés de soufre . . . . .	61
CAUBET. — Sur la liquéfaction des mélanges gazeux. . . . .	63
CHEVALLIER. — Variation de résistance électrique des fils. . . . .	64
TURPAIN. — Sur l'état électrique d'un résonateur de Hertz en activité. . . . .	64
CHAINE. — Disposition particulière du génio-hyoïdien chez deux Téléostéens . . . . .	64
MALUS. — Étude de la viscosité du soufre aux températures supérieures à la température maximum de viscosité. . . . .	66
BRUNEL. — Sur un problème de logique. . . . .	66
CHAINE. — Note sur la myologie du Pipa d'Amérique. . . . .	66
BOYER. — La vie des feuilles après leur chute. . . . .	(68) ✓
CHAINE. — Connexions du mylo-hyoïdien et du génio-hyoïdien chez quelques mammifères. . . . .	72
CHAINE. — Connexions du mylo-hyoïdien et du digastrique chez les mammifères . . . . .	75
CAUBET. — Sur la liquéfaction des mélanges gazeux; concentration des deux phases liquide et vapeur. . . . .	78
WINTREBERT. — Sur quelques sels complexes de l'osmium. . . . .	79
GAYON et DUBOURG. — Sur la production de glycérine par le ferment mannitique. . . . .	84
CARLES. — Un remède préventif contre la maladie mannitique des vins. . . . .	84

# PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

DE LA SOCIÉTÉ

DES SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES DE BORDEAUX

ANNÉE 1899-1900.

---

*Séance du 24 novembre 1899.*

PRÉSIDENTE DE M. BOULOUCH.

---

Le vote sur le renouvellement du Bureau pour l'année 1899-1900 fournit les résultats suivants :

<i>Président</i> .....	M. RENOUS.
<i>Vice-Président</i> .....	M. SARRAN.
<i>Secrétaire général</i> .....	M. BRUNEL.
<i>Secrétaires adjoints</i> .....	MM. GOGUEL et HUGOT.
<i>Archiviste</i> .....	M. PRÉVOST.
<i>Trésorier</i> .....	M. CHEVALLIER.

Conseil d'administration :

1 <sup>re</sup> SÉRIE	2 <sup>e</sup> SÉRIE	3 <sup>e</sup> SÉRIE
MM. DURÈGNE.	MM. BAYSSELLANCE.	MM. DROGUET.
FIGUIER.	BLAREZ.	GAYON.
MILLARDET.	BOULOUCH.	LESPIAULT.
PÉREZ.	DE LAGRANVAL.	STROHL.

---

## Archimède connaissait-il le paradoxe hydrostatique ?

Par M. P. DUHEM

---

La communication de M. Duhem a paru dans *Bibliotheca Mathematica*. III Folge I, p. 15-19.

---

*Séance du 7 décembre 1899.*

PRÉSIDENTE DE M. SARRAN

---

M. l'abbé Wintrebert est élu membre de la Société.

1899-1900



**Note sur deux espèces nouvelles du genre  
« *Dichelaspis* »;**

Par M. GRUVEL.

---

M. Gruvel présente à la Société des Sciences physiques deux espèces nouvelles appartenant au genre *Dichelaspis* et provenant de la collection du Museum de Paris. Les diagnoses complètes de ces deux espèces, *D. lepadiformis* et *D. Vaillanti* ont paru dans le *Bulletin du Museum*, n° 3, p. 109, 1900.

**Sur les lois de la propagation des ondes  
électriques;**

Par M. A. TURPAIN

---

La communication de M. Turpain a paru dans les *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* (séance du 31 octobre 1899).

---

*Séance du 21 décembre 1899.*

PRÉSIDENCE DE M. SARRAN.

---

**Configurations spéciales  
tracées sur la surface de genre zéro;**

Par M. G. BRUNEL.

---

Les configurations que nous considérons sont telles qu'à chaque sommet aboutisse un même nombre  $k$  d'arêtes; de plus, nous supposerons que les configurations contiennent des régions de deux espèces, et de deux espèces seulement: d'une part, des faces limitées par deux arêtes; d'autre part, des faces limitées par  $p$  arêtes. Le problème se trouvera encore limité si

nous nous imposons la condition que le nombre des faces  $p$ -gonales se présente sous forme indéterminée. Si l'on désigne par  $f_2$  le nombre des faces biangulaires et par  $f_p$  le nombre des faces  $p$ -gonales, par  $S$  le nombre des sommets, par  $A$  le nombre des arêtes, on a les relations

$$f_2 + f_p + S = A + 2,$$

$$kS = 2A,$$

$$2f_2 + pf_p = 2A,$$

d'où l'on tire

$$4f_2 + (2k - kp + 2p)f_p = 4k.$$

Pour que  $f_p$  soit indéterminé, il faut que l'on ait

$$2k - kp + 2p = 0.$$

Les seuls cas qui se présentent sont donc les suivants :

1°  $k = 3, p = 6$ .

Alors on a

$$f_2 = 3, \quad f_6 = \alpha - 1, \quad S = 2\alpha, \quad A = 3\alpha.$$

où  $\alpha$  est un nombre quelconque.

A une solution numérique ne correspondent pas nécessairement une ou plusieurs configurations. On peut ici donner un procédé de construction fournissant des configurations pour lesquelles

$$\alpha = m^2 + mp + p^2,$$

$m$  et  $p$  étant des entiers positifs quelconques.

2°  $k = 4, p = 4$ .

Alors on a

$$f_2 = 4, \quad f_4 = \alpha - 2, \quad S = \alpha, \quad A = 2\alpha,$$

où  $\alpha$  est un nombre quelconque.

Il est facile de construire des configurations correspondant à une valeur *paire* quelconque de  $\alpha$ .

3°  $k = 6, p = 3$ .

$$f_2 = 6, \quad f_3 = 2(\alpha - 2), \quad S = \alpha, \quad A = 3\alpha,$$

où  $\alpha$  est un nombre quelconque.

Ici, il est facile de construire des configurations correspondant à une valeur quelconque de  $\alpha$ , égale ou supérieure à 2.

*Séance du 12 janvier 1900.*

PRÉSIDENCE DE M. DE LAGRANDEVAL.

---

### **Sur trois espèces nouvelles de « Dichelaspis » :**

Par M. GRUVEL.

---

Trois autres nouvelles espèces du genre *Dichelaspis* ont été rencontrées dans la collection du Museum. Ce sont : *D. Maindroni*, *D. Coutierei* et *D. Aurivillii*.

La première est particulièrement intéressante par son polymorphisme externe. Elle se présente, en effet, sous trois formes différentes, qui ont été rencontrées séparément dans des localités très éloignées, mais qui se trouvent ensemble, dans un même lot rapporté de Kurrachee par M. Maindron.

Leurs diagnoses ont paru depuis dans le *Bulletin du Museum* n° 3, page 109, 1900.

### **Sur les points doubles des contours fermés :**

Par M. HADAMARD.

---

Dans son travail bien connu sur la géométrie de situation, inséré au *Journal de Liouville* (1866), M. Jordan a eu à se demander comment les points doubles apparaissaient ou disparaissaient dans la déformation des contours.

J'ai été conduit, à propos de mes recherches sur les lignes géodésiques, à préciser les considérations développées dans le mémoire de M. Jordan, et je suis ainsi arrivé à l'énoncé simple suivant :

**THÉORÈME :** *Lorsque sur une surface à connexion quelconque deux contours  $C$ ,  $C_1$  sont réductibles l'un à l'autre, les points doubles de  $C$  peuvent se distribuer en trois catégories, caractérisées par les propriétés suivantes :*

*Tout point double de la première catégorie est le sommet d'une boucle <sup>(1)</sup> réductible, qui fait partie du contour  $C$  ;*

*Les points doubles de la seconde catégorie sont associés deux à deux, de manière que deux des arcs du contour  $C$  qui joignent les points associés forment entre eux un biangle <sup>(1)</sup> réductible ;*

*Les points doubles de la troisième catégorie correspondent à des points doubles du même nombre du contour  $C_1$ , auxquels ils sont respectivement équivalents au point de vue de la Géométrie de situation.*

Quand nous disons que les points doubles de la troisième catégorie de  $C$  équivalent respectivement à leurs homologues de  $C_1$ , nous entendons dire que tout contour partiel formé avec des arcs de  $C$  et ayant pour sommets des points doubles de troisième catégorie, a pour homologue, dans  $C_1$ , un contour partiel réductible au premier ; qu'en un mot, tout se passe comme si les points doubles dont il vient d'être question sur  $C$  se transformaient, dans la déformation continue, en leurs correspondants de  $C_1$ .

Pour démontrer ce théorème, il suffit de suivre la disparition et la naissance des points doubles, lorsque l'un des deux contours se transforme en l'autre.

Un point double, ne peut, en effet, dans cette déformation, apparaître que de deux façons, savoir : pour la formation d'une boucle, ou par le fait que deux portions consécutives du contour viennent à se croiser, alors qu'elles ne le faisaient pas auparavant, et déterminent entre elles un biangle.

<sup>(1)</sup> Les mots *boucle*, *biangle*, sont pris ici avec le même sens que dans la communication de M. Brunel du 1<sup>er</sup> juillet 1877 ou dans mon mémoire sur les surfaces à courbures opposées et leurs lignes géodésiques (Journal de M. Jordan, 5<sup>e</sup> série, t. 1V, 1898, p. 52).

Dans l'un ou l'autre cas, la boucle ou le biangle qui naissent ainsi sont tout d'abord infiniment petits et restent, par conséquent, réductibles à un point, à un moment ultérieur quelconque de la déformation.

De même, un point double ne peut disparaître que par une boucle ou un biangle infiniment petits au moment de leur disparition et, par conséquent, primitivement réductibles.

Cela posé, considérons un point double  $P$  du contour  $C$ . Si ce point double ne disparaît pas dans la déformation et se transforme en un point double  $P_1$  de  $C_1$ , ce sera un point double de troisième catégorie et  $P_1$  sera son homologue.

Si, au contraire, le point double  $P$  s'évanouit dans la suite de la déformation, cette disparition pourra s'opérer par une boucle évanouissante. Le point  $P$  était alors le sommet d'une boucle réductible, et doit figurer dans la première catégorie.

La seconde alternative possible est que le point  $P$  disparaisse, en même temps qu'un autre point double  $P'$ , par un biangle évanouissant. Alors, deux cas sont à envisager :

1° Ou bien le point double  $P'$  existait, comme  $P$ , dans le contour  $C$ . Ces deux points formaient donc entre eux, dans ce contour, un biangle réductible et appartiennent à la seconde catégorie de l'énoncé;

2° Ou bien le point double  $P'$  est né antérieurement, au cours de la déformation.

Dans ce cas, nous remarquerons que le point  $P$  est, au sens précédemment spécifié, équivalent à  $P'$  : dans tout contour partiel,  $C$ , formé d'arcs empruntés au contour dont nous étudions la déformation et ayant un sommet en  $P'$ , on peut transporter ce sommet en  $P$  sans modifier le symbole de  $C$ , puisque le biangle  $PP'$  est infiniment petit.

Par conséquent, si le point double  $P'$  est né par boucle, le point  $P$  est le sommet d'une boucle réductible.

Si  $P'$  est né par biangle avec un autre point  $P''$ , on pourra, de même, transporter à  $P'$  et, par suite, à  $P$  les propriétés de  $P''$  : de sorte que, si  $P''$  est destiné à subsister jusqu'à la

fin de la déformation,  $P''$  sera le point double de  $C$ , correspondant à  $P$  et équivalent à lui; tandis que si  $P''$  disparaît par boucle ou par biangle, tout se passera comme si cette boucle ou ce biangle avait son sommet en  $P$ , ce qui permettra : dans le cas de la boucle, de ranger  $P$  dans la première catégorie; dans le cas du biangle, de recommencer les raisonnements précédents relativement à  $P$  et au second sommet  $P'''$  de ce biangle; et ainsi de suite.

Le théorème est donc complètement démontré.

Parmi les points doubles d'un contour fermé, il peut y en avoir d'*essentiels*, c'est-à-dire de communs à tous les contours de même symbole, et d'*accidentels*, qui ne présentent point ce caractère. Il résulte du théorème précédent que les points doubles accidentels sont sommets de boucles ou de biangles réductibles.

Inversement, tous les points doubles qui sont sommets de boucles ou de biangles réductibles sont accidentels. Il suffit, pour les faire disparaître, de *retourner* chaque boucle ou chaque biangle réductible (c'est-à-dire de décrire la boucle en sens inverse, ou de permuter l'un avec l'autre les deux côtés du triangle), ce qui est évidemment possible par une déformation continue.

Les remarques précédentes sont, en particulier, utiles pour la démonstration de la proposition suivante :

*Si le symbole d'un contour  $C'$  équivaut  $n$  fois celui d'un contour  $C$ , le contour  $C'$  présente  $n - 1$  points doubles qui le divisent en  $n$  contours partiels de symbole  $C$ .*

*Séance du 25 janvier 1900.*

PRÉSIDENCE DE M. DROGUET.

---

### **Liquéfaction des mélanges gazeux;**

Par M. CAUBET.

---

La communication de M. Caubet a paru dans les *Comptes*

*Rendus de l'Académie des Sciences*, séance du 22 janvier 1900,  
t. CXXX, p. 167.

---

## **Etude comparative de diverses formes de l'interrupteur Wehnelt.**

Par A. TURPAIN

---

Il est assez difficile d'entretenir en activité pendant longtemps et d'une manière régulière un excitateur d'ondes électriques.

L'étincelle de l'excitateur reproduit en effet toutes les imperfections de la décharge de la bobine d'induction qui l'alimente, et ces imperfections tiennent elles-mêmes aux irrégularités de fonctionnement de l'interrupteur établi sur le circuit inducteur de la bobine. De là, l'intérêt que présente, pour l'entretien durable et régulier de l'excitateur, un interrupteur qui soit lui-même durable et régulier.

L'interrupteur de Foucault présente une grande régularité, mais il est un peu lent et de courte durée. Pour peu que le courant inducteur atteigne une intensité notable, on se trouve dans la nécessité de nettoyer le godet à des intervalles de temps assez rapprochés ; de plus, dans le cas de courants intenses, la régularité des interruptions ne se maintient que pour des vibrations assez lentes de la tige de l'interrupteur.

L'interrupteur de Wehnelt ne présente pas ces inconvénients. A une grande simplicité de construction, il joint une grande régularité et une grande rapidité. Aussi a-t-il joui dès son apparition d'un grand succès. Sous la forme que lui a donnée primitivement M. Wehnelt, il n'est cependant pas sans présenter quelques inconvénients au point de vue de la durée.

Afin de déterminer quel était dans chaque cas particulier le meilleur dispositif à employer, nous avons entrepris une étude comparative de diverses formes de l'interrupteur Wehnelt et de l'interrupteur Foucault. Pour cela, nous avons déterminé

quel était pour chaque interrupteur, et pour chaque forme d'interrupteur, le maximum de longueur d'étincelle qu'on pouvait obtenir avec une bobine donnée, et le maximum de longueur d'étincelle en forme de chenille qu'on pouvait former. Nous avons déterminé ces limites entre l'étincelle et l'aigrette d'une part, l'étincelle ordinaire et la chenille d'autre part, en faisant varier l'intensité du courant envoyé dans le primaire de la bobine.

Les sources d'électricité utilisées présentaient des différences de potentiel de 50 volts, de 120 volts et de 240 volts.

Les résultats des mesures et les particularités du fonctionnement de chaque interrupteur sont les suivants :

*Interrupteur Foucault.* — On a donné à l'interrupteur trois vitesses différentes obtenues : la 1<sup>re</sup> en plaçant la masse régulatrice du mouvement de la tige au haut de cette tige, la 2<sup>e</sup> en plaçant cette masse au milieu de la tige, la 3<sup>e</sup> en plaçant cette masse au bas de la tige.

Les longueurs d'étincelles ne dépendent pas de la différence de potentiel de la source employée, mais seulement de l'intensité du courant. Avec la 1<sup>re</sup> vitesse (la plus petite), on obtenait difficilement l'étincelle chenille, mais mieux une étincelle entourée d'une gaine de flammes. Pour des courants d'intensité comprise entre 10 et 15 ampères, la chenille s'obtenait avec la 1<sup>re</sup> et la 2<sup>e</sup> vitesse ; entre 15 et 20 ampères, la 1<sup>re</sup> vitesse seule donne des interruptions régulières.

INTENSITÉS	LIMITES DE LONGUEUR ENTRE		
	L'Aigrette et l'Étincelle	L'Étincelle et la Flamme	L'Étincelle et la Chenille
amp.	cent.	cent.	cent.
7 »	20 »	7 »	»
8,25	25 »	9 »	6 »
10,75	31,5	13 »	8,5
13,50	36,5	15,5	13 »
17,50	40 »	22 »	»
20 »	41 »	25 »	»



*Interrupteur Wehnelt à fil de platine.* — La fréquence des interruptions est d'autant plus grande que le fil est court. Avec un courant intense un fil long rougit, la caléfaction se produit et l'interruption cesse. L'emploi d'un fil très court, de 1 à 3 millimètres, procure des interruptions fréquentes et régulières. Le seul inconvénient réside dans la difficulté qu'on éprouve à empêcher la rupture de la soudure du platine au verre. On retarde cette rupture en entourant la soudure d'une gaine de mastic Golaz. Cet inconvénient empêche l'interrupteur Wehnelt à fil de platine fonctionnant avec régularité et fréquence élevée d'être durable.

INTENSITÉS		DIMENSIONS DU FIL		LIMITES DE LONGUEUR ENTRE	
		Diamètre	Longueur	L'Aigrette et l'Étincelle	L'Étincelle et la bouille
	amp.	mm.	mm.	cent.	cent.
50 volts.	8 »	0,7	12 »	19,5	3 »
	12 »	0,7	8 »	17 »	7,5
	5 »	1,2	3 »	22 »	6 »
	4 »	1 »	3 »	21,5	5 »
120 volts.	7,5	0,7	5,25	20 »	6 »
	8,5	0,7	4,5	20 »	9,5
	4 »	1 »	2 »	22 »	14 »
	6,5	1,2	1,5	19,5	14 »

*Interrupteur Wehnelt sans électrode filiforme.* — Pour constituer un semblable interrupteur, il suffit de remplir de liquide conducteur (eau acidulée au 1/10) deux vases placés à l'intérieur l'un de l'autre, deux cristallisoirs d'inégales grandeurs, mis en communication par un ou plusieurs petits orifices (trous de 1 à 2 millimètres de diamètre) percés dans la paroi du vase intérieur. Si l'on dispose une lame de plomb dans chacun des vases et qu'on intercale l'appareil dans le circuit primaire d'une bobine d'induction parcourue par un courant, il se comporte comme un interrupteur. Les interruptions

se produisent à l'orifice des trous pratiqués dans le vase intérieur.

Ce dispositif nouveau a été indiqué récemment par M. Caldwell<sup>(1)</sup>; puis par M. Simon<sup>(2)</sup> et enfin par Wehnelt.

L'intensité du courant qui traverse l'interrupteur croît pour un même nombre d'orifices avec le diamètre de ces orifices. Ce diamètre doit être inférieur à 2 millimètres pour que l'interrupteur fonctionne. Il y a avantage à constituer un interrupteur par le plus grand nombre possible d'orifices du plus petit diamètre possible; — à l'usage les trous augmentent peu à peu de diamètre.

NOMBRE d'Orifices	INTENSITÉS	LIMITES DE LONGUEUR ENTRE	
		l'Aigrette et l'Étincelle	l'Étincelle et la Chenille
	amp.	cent.	cent.
1	3,5	23 »	7 »
2	3,5	25,3	7 »
3	5,5	29,5	15 »
4	7 »	31,5	23 »
5	7,5	31,5	19 »
6	8 »	31 »	16 »
7	15 »	30,5	15 »
8	12 »	29 »	»

On peut graduer l'interrupteur en le constituant par toute une série de tubes à essai, percés chacun d'un trou, disposés en couronne dans le même vase et qu'on introduit successivement dans le circuit.

On peut encore constituer un interrupteur susceptible de fonctionner avec des différences de potentiel variables. On dispose à l'intérieur les uns des autres trois cristallisoirs de grandeurs différentes, dont les deux plus petits sont percés de

(1) Caldwell, *The electrical Review*, 7 mai 1899.

(2) Simon, *Wiedemann's Annalen*, t. 68, août 1899.

trous, et qui contiennent chacun une lame de plomb comme électrode. En pratiquant trois trous au plus petit cristalliseur, et six trous au cristalliseur moyen, on peut faire fonctionner l'interrupteur avec 50, 120 et 240 volts. Avec 50 volts on utilise l'électrode extérieure et l'électrode moyenne; avec 120 volts, l'électrode intérieure et l'électrode moyenne; avec 240 volts, l'électrode intérieure et l'électrode extérieure.

Nous avons étudié cet interrupteur au point de vue des dégagements gazeux qui s'y produisent.

Le fil de platine de l'interrupteur Wehnelt dégage de l'oxygène tant qu'il y a électrolyse et que l'interrupteur ne fonctionne pas. Il s'y dégage un mélange détonant dès qu'il fonctionne.

Dans l'interrupteur à orifices, aucun dégagement gazeux ne se manifeste avant que le régime de fonctionnement soit atteint. Dès que l'interrupteur fonctionne au voisinage des trous, qui deviennent lumineux, on recueille un mélange détonant, alors que les électrodes de plomb dégagent l'une de l'oxygène, l'autre de l'hydrogène.

Nous avons fait fonctionner un interrupteur à orifices en prenant comme liquide du sulfate de cuivre et comme électrodes des lames de cuivre. Il est utile dans ce cas d'acidifier la solution par de l'acide sulfurique pour augmenter sa conductibilité. Lorsque l'interrupteur fonctionne, les plaques de cuivre ne sont le siège d'aucun dégagement gazeux alors qu'on recueille au voisinage des trous un mélange détonant.

Nous avons vérifié que dans un interrupteur Wehnelt à fil de cuivre et à sulfate de cuivre, on recueille au voisinage du fil du cuivre un mélange détonant pendant le fonctionnement.

Ces expériences semblent bien mettre hors de doute que l'électrolyse ne joue aucun rôle dans le phénomène de l'interruption.

CONCLUSIONS. — Au point de vue de la *durée* et de l'*éco-*

*nomie*, l'interrupteur Wehnelt à orifices doit être préféré à l'interrupteur à fil de platine.

Tous deux sont préférables à l'interrupteur Foucault, tant au point de vue de la durée qu'à ceux de la *rapidité* et de la *commodité*.

Quant à la *régularité* et à la *puissance*, le Foucault, dans les limites de vitesse entre lesquelles il fonctionne, ne le cède pas au Wehnelt. Il permet en plus de faire varier à volonté la *fréquence* puisqu'on dispose dans ces limites de vitesse du nombre d'interruptions à la seconde.

### Sur le dosage de la chaux dans les terres ;

Par J. LABORDE.

On dose ordinairement la chaux dans les terres par la méthode prescrite par le Comité consultatif des Stations agromiques. On sature par l'ammoniaque l'acide nitrique qui a servi à attaquer la terre, on redissout le précipité d'oxyde de fer, d'alumine et de phosphates, par un grand excès d'acide acétique, et on précipite la chaux à l'état d'oxalate par un petit excès d'oxalate d'ammoniaque.

J'ai reconnu que cette méthode est sujette à des erreurs importantes quand la chaux se trouve en présence de quantités un peu fortes de fer et d'alumine, si on n'ajoute pas un très grand excès d'oxalate d'ammoniaque, au lieu d'un petit excès. C'est ainsi qu'on peut facilement croire qu'une terre est totalement dépourvue de chaux, alors qu'elle en contient quelquefois plus de 1 p. 100.

Cela tient à la difficulté de formation de l'oxalate de chaux, en présence des acétates de fer et d'alumine. La précipitation d'un faible poids de chaux ne commence que lorsque ces acétates sont transformés en oxalates par une addition suffisante d'oxalate d'ammoniaque qui doit être d'environ dix fois le poids de fer et d'alumine contenu dans l'essai.

C'est pour cela que je propose de remplacer l'acide acétique

par l'acide oxalique pour maintenir en solution l'oxyde de fer, l'alumine et les phosphates, et d'ajouter un grand excès d'oxalate d'ammoniaque. On peut ainsi précipiter des traces de chaux en présence de quantités très importantes des impuretés qui gênent dans l'autre méthode, et dans tous les cas, les résultats du dosage sont très satisfaisants.

### Sur les moteurs à gaz à explosion;

Par M. MARCHIS.

La communication de M. Marchis a paru dans les *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, séance du 12 mars 1900, t. CXXX, p. 705.

*Séance du 8 février 1900.*

PRÉSIDENCE DE M. SARRAN.

M. Piettre, professeur au lycée de Cahors, est élu membre de la Société.

Sur la proposition de la Commission des finances, la Société approuve les comptes de l'exercice 1899, détaillés dans le tableau ci-après :

### COMPTES DE L'EXERCICE 1899

#### RECETTES

	Recettes prévues.	Recettes réelles.
Revenu du capital.....F.	410 »	410 »
Cotisations .....	1,600 »	1,709 40
Subvention de la Ville.....	500 »	500 »
Subvention du Conseil Général.....	100 »	100 »
Subvention de M. Gayon (Thèse Laborde).....	200 »	200 »
Subvention de M. Renous.....	»	200 »
Subvention de M. Prévost.....	»	200 »
Intérêts du Compte de Dépôts.....	»	2 35
Encaisse au 1 <sup>er</sup> janvier 1899.....	259 85	259 85
<b>TOTAUX.....F.</b>	<b>3,069 85</b>	<b>3,581 60</b>

## DÉPENSES

	Dépenses prévues.	Dépenses réelles.
Dépenses administratives (recouvrements, convocations, correspondance, agents).. F.	700 »	724 55
Reliure.....	400 »	230 »
Impressions.....	1,970 »	2,000 »
TOTAUX.....F.	3,070 »	2,954 55

## BALANCE DE FIN D'ANNÉE

Recettes.....F.	3,581 60
Dépenses.....	2,954 55
Encaisse au 1 <sup>er</sup> janvier 1900.....F.	627 05

## BUDGET ADDITIONNEL

(Opérations effectuées en janvier 1900, par décision spéciale de la Société.)

RECETTES : Produit de l'aliénation partielle du titre Fournet..F.	7,003 85
DÉPENSES : Frais d'impression.....	7,000 »
D'où un supplément d'encaisse de.....F.	3 85
qui porte l'encaisse de la Société, au 1 <sup>er</sup> février 1900, à.....	630 90

La Commission des finances propose pour l'exercice 1900 le projet de budget suivant :

## RECETTES

Revenu du capital...F.	197 »
Cotisations.....	1,700 »
Rachat de cotisations.	200 »
Subvention de la Ville.	500 »
Subvention du Conseil Général...	100 »
— de l'Université.	500 »
— du Ministère...	2,000 »
— de M. Gayon (solde)...	200 »
Intérêts du Compte de Dépôts...	2 10
Encaisse au 1 <sup>er</sup> février 1900...	630 90
TOTAL.....F.	6,030 »

## DÉPENSES

Dépenses administratives..F.	700 »
Savoir :	
Recouvrements..F.	80 »
Convocations.....	50 »
Correspondance...	300 »
Agents.....	270 »
Reliure.....	100 »
Solde de la dette Gounouthou...	1,537 10
Impressions.....	3,000 »
Réserve.....	692 90
Savoir :	
Rachat de cotisations..F.	200 »
Reconstitution du capital.	492 90
TOTAL ÉGAL...	6,030 »

La Société adopte à l'unanimité ce projet de budget.

Elle vote des remerciements à son trésorier pour le soin avec lequel il remplit ses fonctions.

### Sur le genre « *Trichelaspis* Stebbing » et le genre « *Lepas* »;

Par M. GRUVEL.

---

1° La forme et la disposition des plaques capitulaires peut varier beaucoup dans la même espèce du genre *Dichelaspis*, ainsi que l'ont montré Darwin, Aurivillius et moi-même pour *D. Maindroni*. Aussi le genre *Trichelaspis*, établi par Stebbing sur la simple variété de forme des plaques capitulaires, me semble n'être rien autre chose qu'une nouvelle espèce du genre *Dichelaspis*. J'aurai l'occasion de revenir sur ce sujet.

2° Parmi les nombreux échantillons appartenant au genre *Lepas*, je n'ai trouvé dans la collection du Museum qu'une seule espèce nouvelle que j'appellerai *L. denticulata*, à cause des nombreuses denticulations portées par ses plaques capitulaires.

Le scutum *gauche* porte une dent à l'angle inféro-antérieur.

La diagnose complète paraîtra dans un prochain numéro du *Bulletin du Museum*.

*Séance du 22 février 1900.*

---

PRÉSIDENCE DE M. SARRAN.

---

Sur la proposition de la Commission d'impression et des finances, la Société adopte à l'unanimité des modifications à son règlement intérieur. Le règlement ainsi modifié sera ultérieurement publié.

## Sur l'iodure d'azote;

Par M. C. HUGOT.

On a décrit sous le nom d'iodure d'azote des corps plus ou moins bien définis auxquels on a attribué des formules très variables. Elles varient avec les auteurs; quelquefois même, chez le même auteur, le résultat est différent suivant le mode de préparation. Les uns se rapportent au type  $AzH^3$ , les autres s'en écartent notablement.

En 1813, Courtois, étudiant les propriétés de l'iode qu'il venait de découvrir, constate qu'en versant de l'ammoniaque sur de l'iode, ce dernier se transformait en une poudre noire fulminante. Gay-Lussac et Colin (1814) lui attribuent la formule  $AzI^3$ . Vauquelin et Davy (1814) donnent la même formule. Sénelles (1815) l'étudie sans tirer de conclusions de ses expériences. Mitscherlich donne  $AzI$ ; Millon (1838), Gladstone (1852),  $AzIII^3$ ; Bunsen (1852),  $AzII^3$ ,  $AzI^3$  et  $AzII^3$ ,  $4AzI^3$ ; Schönbein (1863) discute le résultat de Bunsen; Stahlschmidt (1868) revient à la formule  $AzI^3$ , tout en concluant qu'on peut obtenir d'autres composés; Mallet (1879) arrive à la même conclusion. Guyard (1884) donne  $Az^3H^3I^3$ ,  $3AzII^35AzI^3$ ,  $Az^3H^3I^3$  et  $Az^3II^3I^3$ ; Raschig (1885),  $AzI^3H$ ; Szuhay (1893), Seliwanoff (1894),  $AzHI^3$ ; M. Chattaway (1896),  $AzH^3I^3$ .

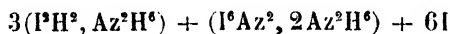
Enfin le 2 février 1899, M. Chattaway a présenté à la Société Chimique de Londres des résultats nouveaux obtenus en collaboration avec MM. Stevens et Orton. Dans l'action de l'ammoniaque sur une dissolution étendue d'hypoiodite de potassium, cet auteur a obtenu des aiguilles rouges. Par une méthode d'analyse non encore publiée, M. Chattaway prétend pouvoir donner la formule  $Az^3H^3I^3$  au corps préparé par ce procédé et aux corps analogues obtenus dans des conditions différentes.



J'ai pensé qu'il y avait intérêt à examiner de nouveau cette question en opérant, comme dans mes recherches précédentes, c'est-à-dire à l'aide du gaz ammoniac liquéfié et en dosant tous les produits formés. C'est le résultat de ces expériences qui fait l'objet de cette communication.

Tout d'abord, lorsqu'on fait arriver du gaz ammoniac sec sur de l'iode sec, ce dernier semble fondre au contact du gaz ; il se produit un liquide noir avec un dégagement de chaleur très sensible. Si l'on continue à faire arriver du gaz ammoniac le liquide noir devient moins visqueux et prend une teinte rouge.

Cette réaction a déjà été signalée par Colin<sup>(1)</sup>, qui conclut à deux degrés d'ioduration correspondant respectivement au liquide noir et au liquide rouge. Millon<sup>(2)</sup>, reprenant cette expérience, porta son attention sur le liquide rouge et lui donna le nom d'ammoniure d'azote. Il constata qu'il n'était pas détonant et que, traité par l'eau, il laissait déposer une poudre noire qui avait les propriétés du corps appelé iodure d'azote. Il donna à ce liquide rouge la formule compliquée suivante :



Colin constata un dégagement d'azote, Millon n'en fait pas mention.

J'ai constaté qu'au début il n'y avait pas dégagement d'azote, mais qu'on observait la présence de ce gaz si l'on poursuivait l'expérience pendant quelques heures.

J'ai opéré alors autrement :

Le tube contenant l'iode étant plongé dans un mélange réfrigérant, on y fait arriver du gaz ammoniac sous pression. Ce gaz se liquéfie. Après avoir condensé ainsi un volume assez notable, on constate que le liquide noir formé d'abord est devenu rouge ; puis, cette coloration disparaît, et la liqueur

(1) Colin, *Ann. chim. phys.*, 1814, 91, p. 5.

(2) Millon, *Ann. chim. phys.*, 1838; (2) 69, p. 78.

est à peine colorée en jaune. Au fond du tube se sont déposées de fines aiguilles d'un vert très foncé.

Si on laisse alors l'ammoniac s'évaporer, les changements inverses se produisent et on voit réapparaître le liquide rouge stable sans décomposition sous la pression atmosphérique, et les cristaux verts disparaissent. Pour les isoler et étudier leur nature, j'ai eu recours à l'appareil déjà décrit dans mes travaux sur les ammoniums alcalins. Cet appareil permet, après avoir obtenu ces cristaux, de les isoler du liquide où ils se trouvent et de les laver à l'ammoniac liquéfié. On peut ensuite séparer les deux parties de l'appareil où se trouvent, d'une part, les cristaux verts, et d'autre part, les autres produits de la réaction.

1<sup>o</sup> *Analyse des cristaux verts.* — La plupart des tentatives de décomposition directe ont abouti à une violente explosion; j'ai préféré laisser la matière se décomposer spontanément et lentement. Au-dessous de 10°, ce corps paraît assez stable; on peut même le conserver plusieurs jours sans constater de décomposition. Mais il n'en est plus ainsi au-dessus de cette température. A + 18° par exemple, en quarante-huit heures, 1 gramme de ce corps paraît à peu près complètement décomposé: on obtient ainsi de l'iode, de l'iodure d'ammonium, de l'ammoniac et de l'azote. En faisant le vide, on recueille ces gaz et on les mesure; dans le résidu, on dose facilement l'iode libre et l'iodure d'ammonium.

Ainsi on a trouvé dans une expérience :

Azote libre . . . . .	0 <sup>sr</sup> ,0315	
Azote à l'état d'ammoniac. . . . .	0 ,0468	Azote total
Azote à l'état d'iodure d'ammonium. . . . .	0 ,0263	0,1046
Iode libre . . . . .	0 ,4197	Iode total
Iode à l'état d'iodure d'ammonium . . . . .	0 ,2387	0,6584
Hydrogène à l'état d'ammoniac. . . . .	0 ,0100	Hydrogène total
Hydrogène à l'état d'iodure d'ammonium . . . . .	0 ,0075	0,0175

Ces nombres correspondent très sensiblement à la formule  $AzI^3$ ,  $3AzH^3$  avec un léger excès d'ammoniac d'environ  $1/10$ . Voici, en effet, les proportions auxquelles conduisent les nombres précédents :

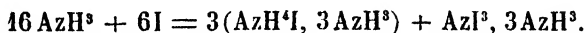
	CALCULÉ POUR		TROUVÉ
	$AzI^3.3AzH^3$	$AzI^3 + 3,3AzH^3$	
Iode . . . . .	85,42	84,46	84,35
Hydrogène. .	2,02	2,19	2,24
Azote . . . .	12,56	13,35	13,41
	100,00	100,00	100,00

2° *Examen du résidu.* — La matière séparée des cristaux verts en revenant à la température ordinaire, puis lorsqu'on y fait le vide, perd de l'ammoniac et une très petite quantité d'azote; en même temps, sa coloration devient plus intense, ce qui indique que l'iode libre augmente, et le résidu obtenu est surtout formé d'iodure d'ammonium.

Ainsi, on a trouvé :

Ammoniac dégagé . . . . .	0,3250
Iode libre . . . . .	0,1534
Iodure d'ammonium . . . . .	0,9741
Azote dégagé . . . . .	0,00546

On peut expliquer ainsi tous les faits observés : Quand on fait arriver l'ammoniac sec sur de l'iode sec, il se produit une réaction ; il y a formation d'iodure d'ammonium ammoniacal <sup>(1)</sup> et d'iodure d'azote d'après la formule :



Pour un poids d'iode égal à 1 gr. 674, on a trouvé une augmentation de poids de 0 gr. 5814, tandis que cette formule exige 0 gr. 5975.

Mais cette réaction est incomplète si l'on ne met pas un grand excès d'ammoniac, car la liqueur rouge que l'on obtient

<sup>(1)</sup> Ce composé n'est autre chose que l'iodure tétra-ammoniacal signalé par M. Troost. *C. R.*, t. 92, p. 715.

en opérant sous la pression atmosphérique contient de l'iode libre qui ne disparaît que quand on fait arriver de l'ammoniac sous pression. Le liquide est alors jaune pâle.

Le composé  $\text{AzH}^4\text{I}$ ,  $3\text{AzH}^3$  est donc, à la température où on opère, un liquide qui dissout facilement l'iode et l'iodure d'azote. Mais la solution de l'iodure d'ammonium ammoniacal dans l'ammoniac liquide ne dissout que peu d'iodure d'azote, de sorte qu'on obtient une partie de ce corps en cristaux. Si on décante, la majeure partie de l'iodure d'azote se trouve ainsi isolée; le liquide décanté est formé d'ammoniac en excès, d'iodure d'ammonium ammoniacal, d'un peu d'iodure d'azote et de la trace d'iode libre restée en excès. Quand on laisse partir l'ammoniac de cette portion, la petite quantité d' $\text{AzI}^3$  dissous se décompose en donnant de l'azote et de l'iode libre; le liquide est en effet rouge foncé. L'azote recueilli 0 gr. 0056, correspond à 0 gr. 1486 d'iode. On a trouvé pour l'iode libre un nombre très voisin : 0 gr. 1534; le petit excès trouvé est la trace d'iode dont il a été parlé plus haut.

L'iodure d'azote ammoniacal  $\text{AzI}^3$ ,  $3\text{AzH}^3$  quand on le maintient à  $-30^\circ$  dans le vide, perd une molécule d'ammoniac et on obtient un corps cristallisé très joli présentant la couleur de la limaille de cuivre jaune. Sa formule est  $\text{AzI}_3/2\text{AzH}^3$ .

Enfin ce dernier corps perd à  $0^\circ$ , dans le vide, une autre molécule de gaz ammoniac et donne des aiguilles très fines violettes, dont la formule est  $\text{AzI}^3$ ,  $\text{AzH}^3$ .

Cette dernière substance se décompose dans le vide sans explosion si l'on chauffe lentement et sans dépasser  $50^\circ$ . Au-dessus de cette température, il se produit une violente détonation.

Je n'ai pu enlever à ce corps son dernier équivalent d'ammoniac sans le décomposer en même temps. Toutefois, ce fait que j'ai observé qu'au début l'ammoniac est en proportion plus considérable que l'azote, semble indiquer que cette décomposition est possible.

En résumé, j'ai obtenu les corps  $AzI^3$ ,  $3AzH^3$ ,  $AzI^3$ ,  $2AzH^3$  et  $AzI^3$ ,  $AzH^3$ , dont je groupe ainsi les éléments parce qu'ils doivent être considérés comme des combinaisons ammoniacales de l'iodure d'azote, d'après la facilité avec laquelle ils perdent de l'ammoniac. Mais si on écrit la formule brute de ces corps :  $Az^4H^3I^3$ ,  $Az^3H^6I^3$  et  $Az^4H^3I^3$ , on voit que le dernier seul figure dans la liste des composés signalés au début de cette note.

### Sur la biologie du black-rot ;

Par J. LABORDE.

Le black-rot est, comme on sait, une maladie de la vigne produite par un champignon, le *Guignardia Bidwellii*, qui vit en parasite sur les organes verts de la plante. La morphologie de ce champignon est des plus complexes ; on lui connaît, en effet, un grand nombre d'organes de reproduction, mais le lien qui unit les invasions d'une année à celles de la suivante n'est pas encore très bien élucidé. J'ai fait quelques recherches sur ce point qui m'ont fait voir que le champignon du black-rot peut, en dehors de son existence parasitaire, vivre aussi en saprophyte, sous forme de moisissure, sur des milieux très divers.

Il est assez facile d'isoler le champignon par les moyens ordinaires, et l'on peut constater alors qu'il se cultive dans tous les liquides nutritifs où l'on fait développer les moisissures vulgaires, dans le moût de raisin, l'eau de levure sucrée, le liquide Raulin, etc., ou bien sur des milieux solides comme la gélatine nutritive ou la pomme de terre. Ensemencé sur des organes morts de la vigne, feuilles, sarments, vrilles, stérilisés et suffisamment humides, on voit le mycélium envahir les couches superficielles des tissus végétaux, en prenant les formes et la couleur normales du mycélium parasite, et donner des végétations aériennes constituées par des tubes

mycéliens et des organes de reproduction qui m'ont paru jusqu'à présent être des sclérotés.

On comprend dès lors facilement que la moisissure puisse trouver dans la nature des conditions d'existence analogues aux précédentes, qui deviennent une nouvelle cause de perpétuation du black-rot d'une année à l'autre. Cette cause est peut-être même la plus importante de toutes, et pourrait expliquer les invasions soudaines et considérables du printemps plus facilement que ce que l'on sait actuellement sur la reproduction de la maladie.

Les cultures de laboratoire de cette moisissure sur les milieux divers sont intéressantes à étudier au point de vue biologique et physiologique; j'ai rencontré en effet des formes de reproduction et de développement que je crois nouvelles, et qui sont douées de propriétés curieuses. Ainsi, par exemple, des spores ensemencées dans un liquide nutritif sucré s'y développent au début d'une manière identique à celle de la levure de bière, c'est-à-dire par bourgeonnement, en donnant des cellules filles de même forme et de mêmes dimensions que les cellules mères. Un peu plus tard, il se produit des cellules plus allongées et enfin du mycélium plus ou moins rameux. On constate en même temps l'existence de l'alcool dans le liquide de culture, dans la proportion de 2 à 3 p. 100, au bout de deux mois. Il s'est formé aussi de l'acide carbonique, mais qui s'est dégagé simplement par diffusion et non sous forme de bulles comme dans une fermentation alcoolique plus active.

Le développement de la moisissure est toujours lent, même dans les liquides en très petite épaisseur où il se produit d'abord une pellicule continue et immergée; on voit ensuite naître des organes aériens portés par un thalle peu dense, parce que le mycélium est peu anastomosé. Le sucre, et l'alcool produit à ses dépens au début, finissent par être complètement brûlés comme avec d'autres moisissures jouissant de propriétés analogues. Il est d'ailleurs facile de démon-

trer que la forme levure obtenue dans ces cultures appartient bien au black-rot, car on peut très bien reproduire les formes caractéristiques de la maladie en portant ces levures sur des grains de raisins verts stérilisés. Leur envahissement se produit comme dans la nature, et leur pellicule finit par se garnir des pustules noires ou pycnides qui caractérisent le black-rot.

### Sur les caractéristiques de quelques équations aux dérivées partielles linéaires et à coefficients constants;

Par M. J. COULON.

Une intégrale d'une équation aux dérivées partielles est en général déterminée par la connaissance sur une surface des valeurs prises par la fonction et ses dérivées jusqu'à un certain ordre. Mais le calcul des coefficients du développement en série devient indéterminé si la surface considérée et les éléments connus satisfont à certaines conditions. Nous nous proposons de déterminer ces surfaces et ces conditions pour certaines équations, rencontrées en physique mathématique, et de signaler leur relation avec le problème de la propagation des ondes, tel qu'il a été défini par Hugoniot<sup>(1)</sup>.

Considérons l'équation

$$(1) \quad a_1 \frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} + a_2 \frac{\partial^2 V}{\partial x_2^2} + \dots + a_{n-1} \frac{\partial^2 V}{\partial x_{n-1}^2} + a_n \frac{\partial^2 V}{\partial x_n^2} = 0,$$

et supposons données sur la multiplicité ponctuelle  $x_n = f(x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$  les valeurs  $V_0(x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$ ,  $V_n(x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$  d'une intégrale  $V$  et de sa dérivée  $\frac{\partial V}{\partial x_n}$ . Pour simplifier les écritures, nous poserons  $\frac{\partial V}{\partial x_i} = V_i$  et  $\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = V_{ij}$ . Les dérivées

du premier et du second ordre seront définies sur la multiplicité par les relations

$$(2) \quad \frac{\partial V_o}{\partial x_i} = V_i + V_n \frac{\partial x_n}{\partial x_i}, \quad (i = 1, 2, \dots, n-1);$$

$$(3) \quad \frac{\partial V_i}{\partial x_j} = V_{ij} + V_{in} \frac{\partial x_n}{\partial x_j} \quad (i = 1, 2, \dots, n-1; j = 1, 2, \dots, n-1).$$

En substituant dans (1), il vient pour calculer  $V_{nn}$

$$V_{nn} \left( a_n + \sum_{i=1}^{n-1} a_i \left( \frac{\partial x_n}{\partial x_i} \right)^2 \right) + \sum_{i=1}^{n-1} a_i \left( \frac{\partial V_i}{\partial x_i} - \frac{\partial V_n}{\partial x_i} \frac{\partial x_n}{\partial x_i} \right) = 0.$$

Pour qu'il y ait indétermination, il faut

$$\sum_{i=1}^{n-1} a_i \left( \frac{\partial x_n}{\partial x_i} \right)^2 + a_n = 0;$$

$$\sum_{i=1}^{n-1} a_i \left( \frac{\partial V_i}{\partial x_i} - \frac{\partial V_n}{\partial x_i} \frac{\partial x_n}{\partial x_i} \right) = 0.$$

Si l'on remplace  $\frac{\partial x_n}{\partial x_i}$  par  $-\frac{\frac{\partial S}{\partial x_i}}{\frac{\partial S}{\partial x_n}}$ , et si dans la deuxième équation on tient compte de (2), on aura finalement

$$(4) \quad \sum_{i=1}^n a_i \left( \frac{\partial S}{\partial x_i} \right)^2 = 0$$

$$(5) \quad 2 \sum_{i=1}^{n-1} a_i \frac{\partial x_n}{\partial x_i} \frac{\partial V_n}{\partial x_i} + V_n \sum_{i=1}^{n-1} a_i \frac{\partial^2 x_n}{\partial x_i^2} - \sum_{i=1}^{n-1} a_i \frac{\partial^2 V_o}{\partial x_i^2} = 0.$$

Les équations (2), (4), (5) définissent les surfaces et les conditions cherchées et l'on dit que les éléments  $V_o$ ,  $V_i$ , satisfaisant à ces équations, forment une multiplicité caractéristique du premier ordre dont le support est la multiplicité ponctuelle  $S(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$ .

L'équation (4) représente une famille de surfaces que l'on



peut définir géométriquement de la façon suivante : Considérons le cône dont l'équation est

$$(6) \quad \frac{(x_1 - x_1^0)^2}{a_1} + \frac{(x_2 - x_2^0)^2}{a_2} + \dots + \frac{(x_n - x_n^0)^2}{a^n} = 0.$$

Si l'on assujettit son sommet  $(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$  à décrire une multiplicité ponctuelle à  $n - 2$  dimensions, il enveloppera une surface de la famille.

Quant à l'équation (5), c'est une équation aux dérivées partielles du premier ordre par rapport à la fonction  $V_n$ .

On pourra donc se donner arbitrairement  $V_0$  et déterminer  $S(x_1, x_2, \dots, x_n)$  à l'aide de (4); l'équation (5) donnera ensuite  $V_n$ , ce qui permettra de calculer les fonctions  $V_i$ .

D'ailleurs, si les données initiales sont ainsi déterminées, il résulte d'un théorème démontré par J. Beudon dans sa note sur les surfaces caractéristiques (*Bulletin de la Société Mathématique de France*, t. XXV, p. 108-120) qu'il y aura une infinité d'intégrales prenant sur la surface  $S$  les valeurs indiquées.

Si l'on rapproche ce résultat de la définition des surfaces d'onde d'après Hugoniot, on trouve que, dans un mouvement déterminé par l'équation (1), les surfaces enveloppes du cône (6) remplissent les conditions de la définition et sont d'ailleurs les seules à les remplir. Il est à remarquer que si l'on coupe la surface par un plan  $x_n = \text{const.}$ , on obtiendra, en interprétant  $x_n$  comme un temps, la forme de la surface d'onde à l'instant considéré.

Ces résultats sont immédiatement applicables à l'équation

$$\frac{\partial^2 V}{\partial t^2} - a^2 \Delta V = 0.$$

Le cône devient ici

$$a^2(t - t_0)^2 = (x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2;$$

si l'on assujettit le sommet à décrire une ligne ou une surface, on obtiendra comme enveloppe une surface caractéristique.

Les sections de cette surface par les plans  $t = \text{const.}$  pourront être obtenues en les considérant comme les enveloppes de la sphère du rayon variable  $a(t_1 - t_0)$ .

$$(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2 = a^2(t_1 - t_0)^2.$$

On retrouve ainsi la définition du principe de Huygens.

Ce qui a été dit précédemment montre l'origine véritable de ce principe et permet d'en déduire une méthode extrêmement générale pour obtenir la forme de la surface de l'onde dans les cas les plus complexes.

En particulier, pour avoir la surface d'onde des mouvements définis par les équations de l'élasticité, on étendra à ces systèmes d'équations la notion de caractéristiques. Les conditions d'indétermination dans le calcul des dérivées du second ordre pourront prendre diverses formes. Dans le cas le plus simple, on aura deux déterminants à trois colonnes pour tenir lieu des équations (4) et (5). Le premier de ces déterminants représentera une famille de surface que l'on obtiendra comme précédemment en les considérant comme les enveloppes d'un cône qui en sera en général du sixième ordre.

Si l'on prend comme forme du potentiel interne celle qui a été indiquée par Mac Cullagh pour les vibrations de l'éther :

$$- \mathcal{F} = 2(Ap^2 + Bq^2 + Cr^2).$$

$p, q, r$  désignant les trois rotations, on obtient pour le premier déterminant

$$\begin{vmatrix} Bz^2 + Cy^2 - \rho t^2, & -Cxy & , & -Bxz \\ -Cxy & , & Cx^2 + Az^2 - \rho t^2, & -Ayz \\ -Bxz & , & -Ayz & , & Ay^2 + Bx^2 - \rho t^2. \end{vmatrix} = 0.$$

Cette équation mise sous forme développée est homogène et du 4<sup>e</sup> degré en  $x, y, z$  et  $t$ . On peut dire qu'elle représente un cône dans l'espace à 4 variables  $E(x, y, z, t)$ . Si l'on prend le réciproque de ce cône et si l'on fait  $\rho t^2 = 1$ , on retrouve la surface d'onde de Fresnel.

## Sur l'acide cacodylique en toxicologie;

Par M. BARTHE.

*A propos de l'acide cacodylique et des cacodylates récemment introduits dans la thérapeutique*, M. Barthe fait remarquer qu'il a déjà entrepris quelques recherches toxicologiques de ces composés. Après avoir fait remarquer la difficulté qu'il y aura à interpréter l'origine de l'arsenic dans de semblables recherches dans l'avenir, il a étudié le mode de destruction possible de la molécule cacodylique. D'après Schutzenberger (t. IV, p. 161 et 168), si l'on verse dans un appareil de Marsh, fonctionnant à blanc depuis une heure, une solution aqueuse d'acide cacodylique, on n'obtient pas d'anneau, mais seulement une odeur désagréable d'oxyde de cacodyle.

D'après Beilstein (*Handbuch der organisch. Chemie*, 1893 t. I, p. 1511), l'acide azotique fumant, l'eau régale, l'acide chromique, en solution aqueuse sont sans action sur l'acide cacodylique.

M. Barthe a essayé pour détruire cette molécule organique :

1° Le procédé de M. A. Gautier, qui ne permet pas d'arriver à une oxydation complète;

2° Le procédé Frisénius et Babo, dont les résultats sont encore moins bons;

3° L'action du persulfate d'ammoniaque en présence d'une solution de sulfate de cuivre à 10 p. 100 (méthode de Brunner).

Cette méthode fournit, en fin d'opération, un liquide qui, versé dans l'appareil de Marsh, a bien fourni un superbe anneau d'arsenic, mais l'oxydation ne paraît pas complète; ce procédé mérite d'être étudié plus longuement.

4° Enfin l'oxydation des cacodylates par fusion avec un mélange à parties égales de carbonate de soude, de carbonate de potasse et d'azotate de potasse expose dès le début de la

fusion à des pertes notables, car à ce moment on sent nettement l'odeur d'oxyde de cacodyle ou de dérivés cacodylés.

Ces résultats seront complétés dans une étude ultérieure.

### Appareil à hydrogène pur;

Par MM. M. VÉZES et J. LABATUT.

1. La préparation de l'hydrogène pur se fait habituellement dans les laboratoires au moyen de l'appareil continu de

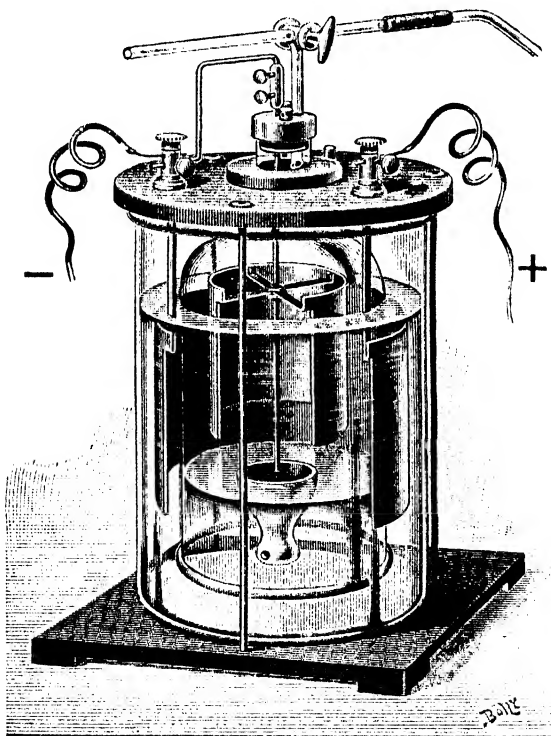


FIG. 1.

Sainte-Claire Deville, muni de la longue série de flacons et de tubes purificateurs dont Dumas a montré la nécessité, tant pour

détruire les hydrures de métalloïdes provenant des impuretés du zinc employé, que pour arrêter l'oxygène de l'air qui souille toujours, même après plusieurs heures de fonctionnement, le gaz ainsi préparé. La complication de cet ensemble d'appareils, qui multiplie les chances de fuites, ou plutôt de rentrées d'air; l'épuisement rapide de la liqueur chlorhydrique employée pour l'attaque du zinc, liqueur qu'il faut renouveler assez fréquemment; enfin l'irrégularité de la pression à l'intérieur des flacons de Deville, par suite des variations du niveau auquel s'élève cette liqueur : toutes ces raisons rendent l'appareil de Deville, théoriquement si simple, d'un emploi fort incommode toutes les fois que l'on a besoin de produire pendant longtemps, sous pression constante, un débit régulier d'hydrogène parfaitement pur.

Tous ces inconvénients sont évités si l'on prépare l'hydrogène par électrolyse de l'eau, ce qui est aujourd'hui facile dans tous les laboratoires de chimie possédant des prises d'électricité rattachées au secteur le plus voisin. L'emploi, comme liquide électrolytique, d'une solution alcaline, permet d'éviter l'usage trop coûteux d'électrodes en platine; la même solution peut servir indéfiniment, pourvu qu'on lui ajoute de temps en temps (ce que l'on peut faire sans avoir à démonter l'appareil) un peu d'eau pour remplacer celle qui a été décomposée; l'hydrogène produit est chimiquement pur, contenant seulement de l'humidité qu'un simple tube desséchant, suivi d'un barboteur sulfurique, suffit à lui enlever; enfin, comme on va le voir, le débit de ce gaz peut être produit sous pression constante, et maintenu tel pendant un temps aussi long qu'il sera nécessaire. Ces multiples avantages, qui ont déjà fait employer l'hydrogène électrolytique dans diverses recherches de précision, et notamment dans la plupart de celles entreprises depuis une quinzaine d'années en vue de fixer la composition exacte de l'eau, sont de nature à le faire entrer également dans la pratique courante des laboratoires : l'appareil que nous présentons aujourd'hui à la Société, et que nous

avons construit avec l'obligeant concours du mécanicien de la Faculté, permet de réaliser à peu de frais ce mode de préparation.

II. Il est constitué par un seau en verre contenant l'électrolyte (solution de soude à 30 0/0), dans lequel plonge une cloche en verre surmontée d'un robinet à trois voies. Les électrodes sont deux lames de nickel, l'une (cathode) dans la cloche, l'autre (anode) dans le seau, à l'extérieur de la cloche : elles sont mises en communication, par des bornes, avec la prise d'électricité du secteur (110 volts); un ampèremètre et un rhéostat sont intercalés dans le circuit. A l'extérieur de la cloche, une mince couche d'huile surmonte le liquide électrolytique, dont elle empêche l'évaporation.

Pour mettre l'appareil en marche, on expulse d'abord l'air contenu dans la cloche, en l'aspirant par un tube de caoutchouc fixé à l'un des tubes du robinet à trois voies, jusqu'à ce que le liquide intérieur la remplisse complètement. On ferme alors le robinet et l'on fait passer le courant, en réglant le rhéostat de manière que l'intensité atteigne environ 10 ampères. L'hydrogène se dégage sur la cathode et fait baisser le niveau du liquide dans la cloche; la cathode émerge peu à peu, et, au bout d'un temps variable avec l'intensité du courant et la capacité de la cloche (15 minutes pour un courant de 10 ampères et une cloche mesurant un litre jusqu'au point le plus bas de la lame de nickel), la cathode cesse de plonger dans le liquide : le courant est interrompu.

Si l'on ouvre alors le robinet à trois voies, de manière à faire communiquer la cloche avec le tube desséchant, et de là avec les appareils dans lesquels on veut produire un courant d'hydrogène, on débitera ce gaz sous une pression égale à la différence des niveaux de l'électrolyte dans la cloche et dans le seau. Au bout de quelques instants, l'électrolyte reprenant contact avec la cathode, le courant électrique recommencera à passer, et de l'hydrogène se dégagera de nouveau; si cette

production de gaz l'emporte sur le débit du robinet, l'électrolyte sera refoulé et le courant de nouveau interrompu ; et ainsi de suite. On voit par là que le débit s'effectuera sous une pression sensiblement constante, pression dont la valeur a été définie plus haut, pourvu que l'immersion de la partie inférieure de la cathode produise plus d'hydrogène que n'en débite le robinet. Or, ceci est aisé à réaliser, étant donnée la vitesse usuelle des courants d'hydrogène dont on peut avoir à faire usage, par exemple, dans des opérations de réduction par voie sèche. En général même, il suffira, pour entretenir dans l'appareil une pression constante, d'une intensité de courant beaucoup plus faible que celle que nous indiquions plus haut comme nécessaire pour remplir rapidement la cloche au moment de la mise en marche : un courant de 3 ampères, par exemple, permet de débiter sous pression constante jusqu'à 20 centimètres cubes d'hydrogène par minute, ce qui est suffisant dans la plupart des cas.

Une fois terminée l'expérience dans laquelle on emploie l'hydrogène ainsi préparé, on fermera le robinet et l'on interrompra le courant électrique : pourvu que le robinet et le bouchon qui le porte soient bien imperméables à l'hydrogène (condition facile à réaliser avec un robinet bien graissé et un bouchon de caoutchouc fortement comprimé dans le sens vertical entre deux plaques métalliques), l'appareil restera tout chargé et prêt à fonctionner de nouveau, la cloche restant pleine d'hydrogène jusqu'à la base de la cathode, et la mise en marche décrite plus haut se trouvant ainsi rendue inutile.

III. Dans la description qui précède, nous avons implicitement supposé que lorsque la cathode cesse de plonger dans l'électrolyte, le courant est brusquement interrompu. En réalité, on constate, lorsque la cathode ne communique plus avec l'électrolyte que par une surface très restreinte, un affaiblissement rapide et notable de l'intensité du courant ; bientôt, lorsque le contact n'a plus lieu qu'en un point, l'échauffement de la

cathode en ce point donne lieu à un phénomène lumineux et bruyant tout à fait semblable à celui dont est le siège le fil de platine d'un interrupteur de Wehnelt. Le courant devient alors très irrégulier, et sa valeur moyenne n'est plus que de quelques dixièmes d'ampère; la production d'hydrogène est réduite en conséquence, de sorte que la constance de la pression sous laquelle ce gaz est débité résulte en réalité, non de l'alternance du courant normal (3 ampères) avec un courant nul, mais de l'alternance du courant normal avec ce courant très affaibli, accompagné du phénomène d'incandescence qui vient d'être indiqué.

Cette incandescence du point terminal de la cathode peut, dans certains cas, présenter un inconvénient grave : si l'appareil, mal construit, présente des rentrées d'air, si surtout, comme cela arrive malheureusement quelquefois, l'usine qui produit le courant électrique intervertit ses pôles sans prévenir sa clientèle, on aura dans la cloche un mélange détonant, dans lequel on ne pourra sans danger laisser un point de la lame de nickel s'échauffer jusqu'au rouge. Il importe donc de compléter l'appareil par un dispositif permettant d'éviter la production de ce phénomène.

Il suffit pour cela de faire en sorte que la rupture du courant, au lieu de se produire entre une masse métallique et une masse liquide, s'effectue par la séparation de deux masses liquides. Dans ce but, la cathode comporte, outre la lame décrite plus haut, une tige verticale de nickel dépassant de quelques centimètres le point le plus bas de cette lame. L'extrémité de cette tige est fixée au fond d'une sorte de coupe en porcelaine, dont l'ouverture, large de plusieurs centimètres, est à un centimètre environ au-dessous du point terminal de la lame de nickel. Cela étant, lorsque l'électrolyte, dans sa marche descendante, abandonne cette lame, le courant continue à passer par la tige de nickel, qui est assez épaisse pour n'en pas diminuer sensiblement l'intensité; et, le niveau baissant toujours, la rupture se produit seulement au moment où



il descend au-dessous de l'orifice de la coupe, le liquide qu'elle contient cessant alors de communiquer avec le liquide extérieur. Cette rupture n'est pas brusque, le rebord de la cloche restant assez longtemps mouillé par une mince couche liquide qui ne laisse passer qu'une faible fraction du courant primitif; de sorte que le niveau continue à baisser lentement. Si le robinet est fermé, cet abaissement du niveau diminue l'épaisseur de la couche liquide qui mouille le rebord de la coupe, et finit par la faire disparaître: le courant est alors complètement interrompu, sans donner lieu à aucun phénomène lumineux, ce qui supprime entièrement le danger signalé plus haut. Si, au contraire, le robinet est ouvert et débite de l'hydrogène, le niveau ne tarde pas à rester stationnaire à quelques millimètres au-dessous de l'orifice de la coupe, sa position se trouvant telle que le courant très affaibli qui passe alors dans l'appareil produira précisément la quantité d'hydrogène que débite le robinet. L'appareil se règle ainsi de lui-même, et fournit de l'hydrogène sous pression constante, en ne dépensant d'électricité que ce qui est exactement nécessaire pour produire en une seconde la quantité de gaz que laisse passer le robinet pendant le même temps.

*Séance du 8 mars 1900.*

PRÉSIDENCE DE M. MICÉ.

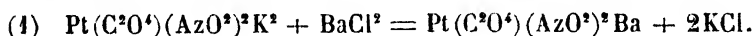
### **Platooxalonitrites de baryum ;**

Par M. M. VÈZES.

---

I. — Lorsqu'on fait réagir une solution de chlorure de baryum sur une solution de platooxalonitrite de potassium  $\text{Pt}(\text{C}'\text{O}')(\text{AzO}')\text{K}' + \text{H}'\text{O}$ , on obtient, suivant les conditions dans lesquelles on opère, des réactions très différentes.

Si l'on opère à froid, en employant une molécule de chlorure de baryum par molécule de platooxalonitrite, l'un et l'autre sel étant dissous dans le moins d'eau possible, on obtient, au bout de quelques instants, un abondant dépôt cristallisé jaune d'or. L'analyse de ces cristaux conduit à leur attribuer la formule  $\text{Pt}(\text{C}^2\text{O}^4)(\text{AzO}^3)^2\text{Ba} + 5\text{H}^2\text{O}$  d'un platooxalonitrite de baryum. La double décomposition, effectuée en liqueur froide, qui a donné naissance à ce sel nouveau, a donc consisté en un échange des métaux entre les deux sels réagissants : elle devra être représentée par l'équation

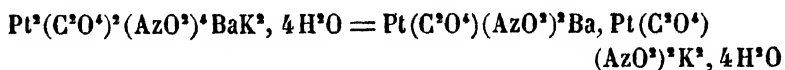


Mélangions de même des solutions bouillantes contenant les mêmes quantités relatives des deux sels réagissants. Nous verrons le mélange se troubler rapidement en fournissant un précipité cristallin blanc. L'analyse de ce précipité montre qu'il est exempt de platine : c'est l'oxalate de baryum hydraté  $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ba}$ ,  $\text{H}^2\text{O}$ . Tout le baryum employé à l'état de chlorure s'étant ainsi précipité à l'état d'oxalate, la liqueur qui le surnage est une dissolution du platodichloronitrite de potassium  $\text{PtCl}^2(\text{AzO}^3)^2\text{K}^2$ , que l'on obtient à l'état cristallisé après une concentration suffisante. La double décomposition, effectuée en liqueur bouillante, a donc consisté en un échange entre les groupes  $\text{CO}^2$  de l'oxalonitrite et les atomes de chlore du chlorure de baryum ; elle devra être représentée par l'équation

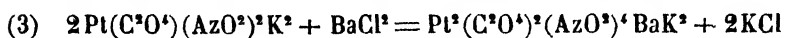


On obtient enfin une troisième réaction, différente des précédentes, si l'on modifie les proportions dans lesquelles on fait réagir les deux sels ; en employant une demi-molécule seulement de chlorure de baryum par molécule de platooxalonitrite de potassium, et en opérant à froid, on observe la production d'une liqueur jaune, qui demeure d'abord parfaitement limpide, et fournit ensuite, au bout de plusieurs

heures, de petits prismes jaune brun, de couleur plus foncée que le platooxalonitrite de baryum, que le platooxalonitrite ou le platodichloronitrite de potassium. L'analyse de ces cristaux conduit à les envisager comme un platooxalonitrite mixte de baryum et de potassium; ils correspondent en effet à la formule



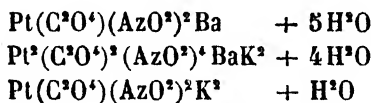
et résultent d'une réaction analogue à la réaction 1, mais dans laquelle l'échange des métaux n'a été que partiel :



Cette réaction se produit encore, sans précipitation d'oxalate barytique, si l'on mélange, dans les proportions indiquées plus haut, des solutions chaudes (à 80° environ) des deux sels.

Le précipité d'oxalate n'apparaît que si l'on opère à l'ébullition, et encore ne porte-t-il alors que sur une faible portion du baryum mis en expérience, de sorte que la liqueur filtrée fournit encore, avec un bon rendement, le platooxalonitrite barytopotassique. Dans ce cas, l'eau mère de ce sel, concentrée à son tour, fournit un dépôt de platodichloronitrite de potassium, provenant, comme l'oxalate de baryum obtenu tout d'abord, de la réaction 2, effectuée sur une partie du mélange réagissant.

Les deux sels nouveaux qui viennent d'être indiqués, le platooxalonitrite de baryum et le platooxalonitrite barytopotassique, forment avec le platooxalonitrite de potassium une série



qui ne comporte point d'autre terme de passage. Si l'on fait réagir en effet le chlorure de baryum et le platooxalonitrite de potassium dans des proportions autres que celles indiquées

plus haut, on n'obtient pas de sels nouveaux, mais des mélanges des sels précédents; par exemple, l'action d'une molécule de platooxalonitrite de potassium sur moins d'une demi-molécule de chlorure de baryum donne très nettement un dépôt du sel barytopotassique, bientôt surmonté par un second dépôt cristallin, de couleur beaucoup plus claire, et qui n'est autre que l'excès du sel de potassium employé.

L'ensemble de ces résultats paraît devoir être interprété ainsi. Le platooxalonitrite de baryum, formé par la réaction 1, est le produit normal de l'action du chlorure de baryum sur le platooxalonitrite de potassium. Mais il se décompose en solution aqueuse, lentement à froid, rapidement à l'ébullition, avec dépôt d'oxalate de baryum hydraté; en présence d'un chlorure, ce dépôt est accompagné de la formation d'un platodichloronitrite (réaction 2). Cette décomposition est facilitée par la présence d'un excès de chlorure de baryum ou de chlorure de potassium; elle est au contraire rendue plus difficile par la présence d'un excès de platooxalonitrite de potassium; mais, dans ce dernier cas, le sel de baryum, ainsi rendu plus stable, s'unit à l'excès de sel de potassium pour donner un sel mixte barytopotassique (réaction 3).

II. — Le platooxalonitrite de baryum, dont le mode de préparation résulte des faits qui viennent d'être cités, se présente sous la forme de cristaux jaune d'or. Sous le microscope, ces cristaux offrent généralement l'apparence d'un parallélogramme très allongé dont l'angle aigu est d'environ  $68^{\circ}$ ; ils agissent sur la lumière polarisée et possèdent une position d'extinction parallèle à l'un des côtés du parallélogramme.

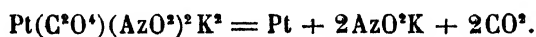
Ces cristaux, desséchés à froid, sont inaltérables à l'air. La chaleur leur fait perdre assez difficilement les 5 molécules d'eau qu'ils contiennent, en donnant lieu à des changements de couleur qui semblent dénoter l'existence d'au moins deux hydrates distincts: c'est ainsi que lorsque l'échantillon du sel, chauffé progressivement vers  $150^{\circ}$ , a perdu environ 3 molé-

cules d'eau sur 5, sa couleur est devenue d'un rouge très foncé, presque noir, tandis que le sel primitif est jaune d'or et que le sel complètement déshydraté forme une poudre jaune orangé clair.

Si l'on porte jusque vers 275° la température du sel ainsi déshydraté, on le voit se décomposer brusquement, avec une sorte de bouillonnement, mais sans projections, en devenant complètement noir, le platine étant mis en liberté; en même temps il se dégage des vapeurs nitreuses, le baryum restant à l'état d'oxalate. Cette décomposition s'effectue conformément à l'équation



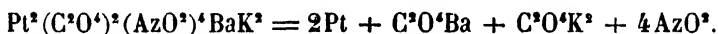
Il est à remarquer que le platooxalonitrite de potassium subit vers 240° une décomposition analogue, mais dans laquelle il se dégage au contraire du gaz carbonique, le résidu étant formé de platine et d'azotite de potassium :



Le platooxalonitrite de baryum est soluble dans 10 fois son poids d'eau bouillante, et dans 40 fois son poids d'eau froide. Cette solubilité, ainsi que la facilité avec laquelle on le prépare, le rend précieux comme point de départ pour la préparation d'autres sels par voie de double décomposition: avec des sulfates métalliques, il donnera d'autres platooxalonitrites; avec le chlorure de baryum à l'ébullition, il donnera vraisemblablement un platodichloronitrite de baryum  $\text{PtCl}^2(\text{AzO}^{\circ})^2\text{Ba}$ , par une réaction analogue à la réaction 2, et servira ainsi de matière première pour l'obtention de la série encore inconnue des platodichloronitrites; avec les bromures et iodures de baryum, il conduira de même aux platodibromonitrites et platodiiodonitrites; il y aura lieu de voir enfin si d'autres sels simples de baryum ne pourraient pas aussi réagir sur lui pour donner d'autres sels du type général  $\text{PtX}^2(\text{AzO}^{\circ})^2\text{Ba}$ .

III. — Le platooxalonitrite barytopotassique, qui se prépare comme on l'a vu plus haut, se présente sous la forme de petits prismes jaune brun. Sous le microscope, ces cristaux offrent généralement l'apparence de rectangles allongés; ils agissent sur la lumière polarisée, et leurs positions d'extinction sont parallèles aux côtés du rectangle.

Ces cristaux, desséchés à froid, sont inaltérables à l'air. Au point de vue de l'action de la chaleur, leurs propriétés sont analogues à celles qui viennent d'être indiquées pour le sel normal de baryum. Comme lui, le sel barytopotassique se déshydrate difficilement, en donnant lieu à des changements de couleur très marqués; au voisinage de 250°, il se décompose avec bouillonnement, en dégagant des vapeurs nitreuses, et laissant un résidu de platine et d'oxalates de baryum et de potassium :



Ce mode de décomposition, dans lequel le sel barytopotassique se comporte tout autrement que ne le ferait un mélange de sel de baryum et de sel de potassium (voir plus haut), acquiert par là une importance toute particulière, puisqu'il fournit une nouvelle preuve de l'individualité propre de ce sel. Du reste, sa couleur, beaucoup plus foncée que celle du sel de baryum ou du sel de potassium, suffit déjà à exclure l'hypothèse d'un simple mélange; et sa teneur en eau de cristallisation, qui, comme on l'a vu plus haut, n'est pas la moyenne de celles de ces deux sels, confirme encore cette conclusion.

### **Palladonitrites mixtes;**

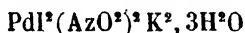
Par MM. M. VÈZES et H. LOISELEUR.

I. — La grande analogie que présentent le platine et le palladium, principalement en ce qui concerne leurs sels au

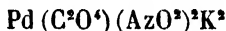
minimum, platosels  $\text{PtX}^{\text{M}}$  et palladosels  $\text{PdX}^{\text{M}}$ , permet de prévoir que le second de ces métaux se prêtera, aussi facilement que le premier, à la préparation de sels mixtes dérivant de l'acide azoteux associé à un autre acide, et correspondant à la formule générale  $\text{PdX}^{\text{M}}(\text{AzO}^{\text{M}})^{\text{M}}$  (M représentant un atome d'un métal monovalent, et X un groupe acide monovalent). Un premier exemple de sel mixte correspondant à ce type a été fourni par le palladodichloronitrite de potassium



décrit autrefois par l'un de nous (*Comptes rendus*, t. CXV, p. 111; 1892). Tout récemment, MM. A. Rosenheim et H. Itzig viennent d'en signaler deux autres (*Zeit. f. anorgan. Chemie*, t. XXIII, p. 28, 1900) : un palladodiiodonitrite de potassium



analogue au précédent, et un palladooxalonitrite de potassium



tout à fait semblable au platooxalonitrite antérieurement décrit par l'un de nous (*Bull. Soc. Chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXI, p. 481; 1899), et préparé exactement par la même méthode que ce dernier sel. Nous avons déjà obtenu ce palladooxalonitrite, mais le désir d'en faire une étude très complète nous avait empêché jusqu'à présent de rien publier sur son compte : nous n'avons donc à cet égard qu'à nous incliner devant l'incontestable priorité de publication de MM. Rosenheim et Itzig. La présente note a simplement pour but de prendre date sur divers points qui ne paraissent pas avoir été abordés par ces savants, et sur lesquels nous entendons réserver tous nos droits.

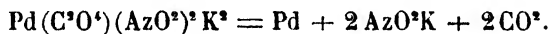
II. — En premier lieu, la facilité avec laquelle peut être préparé le palladooxalate de potassium  $\text{Pd}(\text{C}^{\text{M}}\text{O}^{\text{M}})^{\text{M}}\text{K}^{\text{M}}, 3\text{H}^{\text{M}}\text{O}$  (*Bull. Soc. Chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXI, p. 172; 1899) permet

d'obtenir le palladooxalonitrite par une autre voie que celle employée par MM. Rosenheim et Itzig. Il suffit en effet de mélanger des solutions chaudes et concentrées de pallado-oxalate de potassium et de palladonitrite de potassium  $\text{Pd}(\text{AzO}^*)^2\text{K}^2$ , en quantités strictement équivalentes, pour obtenir par refroidissement une abondante cristallisation de l'oxalonitrite :



Ce sel se présente sous la forme d'aiguilles jaunes, le plus souvent groupées en houppes rayonnant autour d'un point central. Sous le microscope, ces aiguilles offrent généralement l'aspect d'un parallélogramme très allongé dont l'angle aigu est voisin de  $70^\circ$ ; ils agissent sur la lumière polarisée et présentent une position d'extinction à  $5^\circ$  environ de l'un des côtés du parallélogramme.

Chauffé vers  $215^\circ$ , le palladooxalonitrite de potassium se décompose brusquement avec dégagement de gaz carbonique, en laissant un résidu de palladium et d'azotite de potassium :



Ce mode de dédoublement est, on le voit, semblable à celui que présente, dans des conditions analogues, le platooxalonitrite de potassium.

III. — Le palladooxalonitrite de potassium, par les doubles décompositions auxquelles il peut donner lieu avec divers sels métalliques, est susceptible de fournir d'autres palladonitrites mixtes, correspondant comme lui au type  $\text{PdX}^*(\text{AzO}^*)^2\text{M}^2$ .

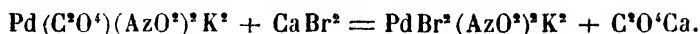
Sa solution chaude et concentrée, traitée par une quantité équivalente d'un bromure métallique capable de fournir un oxalate insoluble, par exemple de bromure de calcium, fournit à l'ébullition un précipité blanc d'oxalate de calcium, contenant tout le calcium contenu dans le bromure employé : la liqueur filtrée, fortement concentrée par évaporation à



chaud, abandonne par refroidissement un sel nouveau, très soluble, le palladodibromonitrite de potassium



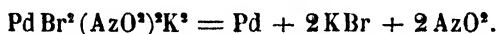
Cette réaction peut donc se formuler ainsi :



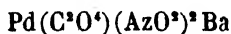
Des réactions analogues permettent d'obtenir, à partir du palladooxalonitrite de potassium, le palladodichloronitrite et le palladodiiodonitrite de potassium, déjà obtenus par d'autres voies.

Le palladodibromonitrite de potassium se présente sous la forme de petits prismes d'un rouge brun. Sous le microscope, ces prismes offrent l'aspect d'un parallélogramme dont l'angle aigu est voisin de  $80^\circ$ ; ils agissent sur la lumière polarisée et présentent une position d'extinction à  $5^\circ$  environ de l'un des côtés du parallélogramme.

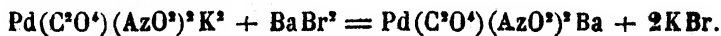
Soumis à l'action de la chaleur, ces cristaux se décomposent avec dégagement de vapeurs nitreuses, en laissant un résidu de palladium et de bromure de potassium :



IV. — Tandis que, sous l'action de la chaleur, l'action des sels binaires alcalinoterreux sur le palladooxalonitrite de potassium conduit ainsi à un échange entre les groupes  $\text{CO}^2$  de ce sel et deux atomes de chlore, de brome ou d'iode, la même réaction, effectuée en liqueur étendue et froide, conduira au contraire, selon toute vraisemblance, à un échange entre les métaux. Les faits déjà observés sur le platooxalonitrite de potassium permettent, en effet, de penser que l'on obtiendra ainsi un palladooxalonitrite de baryum



en produisant, au moyen du bromure de baryum, l'échange caractérisé par l'équation :



Le sel ainsi obtenu pourra à son tour servir de point de départ pour la préparation de divers autres palladonitrites mixtes. Par double décomposition avec des sulfates métalliques, il donnera d'autres palladooxalonitrites ; avec le chlorure, le bromure ou l'iodure de baryum à l'ébullition, il donnera vraisemblablement le palladodichloronitrite, le palladodibromonitrite ou le palladodiiodonitrite de baryum, par des réactions analogues à celle citée plus haut, et servira ainsi de matière première pour la préparation des acides palladodichloronitreux, palladodibromonitreux, palladodiiodonitreux et de leurs sels ; enfin, il y aura lieu de voir si d'autres sels simples de baryum ne pourront pas de même réagir sur lui pour donner d'autres palladonitrites mixtes du type général  $\text{PdX}^{\text{a}}(\text{AzO}^{\text{b}})^{\text{c}}\text{Ba}$  et les séries correspondantes. Ces quelques exemples, dont l'un de nous va poursuivre l'étude, suffisent à montrer la fécondité des réactions que nous signalons aujourd'hui à la Société.

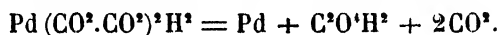
### Sur l'acide palladooxalique et ses sels ;

Par M. H. LOISELEUR.

I. — Dans la séance du 13 avril 1899, j'ai eu l'honneur de présenter à la Société une dissolution d'acide palladooxalique, de laquelle, en raison de son peu de stabilité, je n'avais pu retirer cet acide à l'état cristallisé et pur. Cette dissolution, en effet, se décompose lentement avec le temps à la température ordinaire et plus rapidement lorsqu'on la chauffe, surtout lorsqu'elle atteint un certain degré de concentration. Toutefois, en l'évaporant dans une étuve de Schlœsing, à une température voisine de  $75^{\circ}$ , j'ai pu mener l'opération assez rapidement pour concentrer la liqueur jusqu'à saturation, sans décomposition sensible, et obtenir, par refroidissement, l'acide palladooxalique cristallisé et pur.

Si le refroidissement est brusque, ce corps se présente sous forme de petits cristaux en aiguilles fines, d'un jaune clair, groupés de manière à former dans la liqueur de petits flocons neigeux. Si, au contraire, le refroidissement est lent, l'acide se dépose sous forme d'aiguilles assez volumineuses, d'un jaune brun, groupées en faisceaux arborescents en forme d'éventail. Tous ces cristaux agissent fortement sur la lumière polarisée. Ils s'effleurissent lorsqu'on les abandonne un certain temps dans un dessiccateur à chaux vive. Ils sont très solubles dans l'eau.

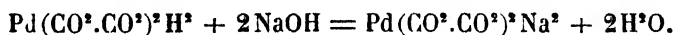
L'analyse de ce corps conduit à la formule :  $\text{Pd}(\text{CO}^2.\text{CO}^2)^2\text{H}^2$ ,  $6\text{H}^2\text{O}$ ; sous l'action de la lumière, l'acide palladooxalique cristallisé noircit à la longue, par suite d'une décomposition en palladium, acide oxalique et gaz carbonique :



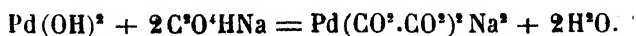
La même décomposition se produit sous l'action de la chaleur.

Son acidité a été déterminée à l'aide d'une liqueur titrée de potasse et en prenant comme réactifs colorants la phtaléine et le tournesol; c'est un acide bibasique. Neutralisé par une quantité strictement équivalente de potasse, il se transforme en palladooxalate de potassium.

II. — La même réaction se produit avec la soude et m'a permis d'obtenir le palladooxalate de sodium :

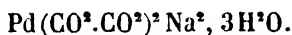


Toutefois, il faut bien avoir soin de ne pas ajouter l'alcali en excès, sans quoi il décompose le palladooxalate ainsi formé avec un dépôt brun d'hydrate palladeux. Si cet accident se produit, on peut y remédier en recueillant cet hydrate et en le traitant par une dissolution concentrée et chaude de bioxalate de sodium; il se retransforme ainsi en palladooxalate :

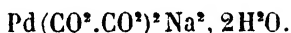


C'est là un second mode de préparation de ce sel.

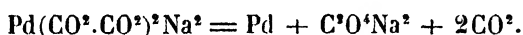
Le palladooxalate de sodium cristallise en forme d'aiguilles jaunes soyeuses, d'aspect analogue au palladooxalate de potassium. Comme lui, il agit sur la lumière polarisée, mais il est plus soluble dans l'eau. En cristaux plus volumineux, il se présente sous forme de longues aiguilles d'un jaune brun. Il correspond à la formule :



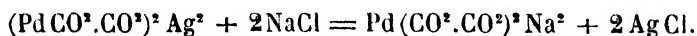
C'est un sel très efflorescent; abandonnés dans le dessiccateur à chaux vive, les cristaux perdent rapidement leur éclat et deviennent d'un blanc jaunâtre; ils ont alors pour formule :



Ce sel se décompose, sous l'action de la chaleur, vers 200°, en palladium, oxalate de sodium et gaz carbonique :



En outre des deux méthodes de préparation citées plus haut, on peut l'obtenir directement par l'action du chlorure de sodium sur une quantité équivalente de palladooxalate d'argent, dont tout l'argent est précipité à l'état de chlorure :

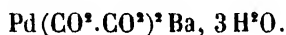


Pour cela, il suffit de verser goutte à goutte une dissolution concentrée de chlorure de sodium dans une dissolution chaude de palladooxalate d'argent.

III. — En neutralisant par la baryte une dissolution froide d'acide palladooxalique, il se produit aussitôt, au sein d'une eau mère incolore, un précipité orangé qui, vu au microscope, a un aspect parfaitement homogène et se présente sous forme de petits cristaux en aiguilles très courtes. Après dessiccation sur du papier à filtres, dans un dessiccateur à chaux vive, ce corps prend l'aspect d'une poudre brune, presque insoluble

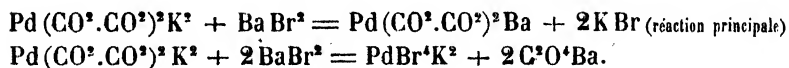
dans l'eau, dont la composition correspond à un composé de palladium plus complexe que ne le serait le palladooxalate normal de baryum  $\text{Pd}(\text{CO}^2.\text{CO}^2)^2\text{Ba}$  ; je me propose de revenir plus tard sur ce composé.

Toutefois, si la méthode précédente, *a priori* la plus directe, n'a pu me fournir le palladooxalate normal de baryum, j'ai pu, d'autre part, obtenir ce sel en versant, par petites portions, du bromure de baryum dans une dissolution froide de palladooxalate de potassium. Il se forme aussitôt, au sein d'une eau mère colorée en rouge brun, un précipité jaunâtre qui, vu au microscope, constitue une poudre cristalline très fine, agissant sur la lumière polarisée. Après lavage et dessiccation, l'analyse de ce précipité conduit à la formule :



Par concentration, l'eau mère laisse déposer, tout d'abord, des prismes incolores d'oxalate de baryum, puis des cristaux cubiques incolores de bromure de potassium mélangés à quelques aiguilles de bromopalladite de potassium qui lui communiquent sa coloration.

Ces circonstances s'expliquent par la production simultanée, en proportions fort inégales, des deux réactions suivantes :

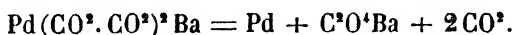


L'action est toute différente si, au lieu d'opérer à froid, on verse brusquement une solution concentrée et chaude de palladooxalate dans une solution chaude de bromure de baryum. Le bromopalladite de baryum devient alors un des produits principaux de la réaction, mais il se forme en même temps un précipité d'un blanc orangé dont la composition centésimale est la même que celle du produit obtenu par l'action directe de la baryte sur l'acide palladooxalique.

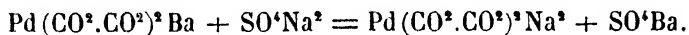
IV. — Le palladooxalate normal de baryum se présente sous

forme d'une poudre d'un blanc orangé, très peu soluble dans l'eau. Un litre d'eau bouillante en dissout 0<sup>g</sup>,5. Par refroidissement, la liqueur jaune verdâtre ainsi obtenue laisse déposer de petits cristaux jaunes agissant sur la lumière polarisée et groupés en aiguilles.

Sous l'action de la chaleur, le sel se décompose, avec incandescence, en palladium, oxalate de baryum et gaz carbonique :



Tenu en suspension, par agitation, dans l'eau bouillante et traité par le sulfate de sodium, il se transforme en palladooxalate de sodium avec précipitation de sulfate de baryum.



C'est là un autre mode de préparation du sel de sodium.

V. — En résumé, trois corps nouveaux font l'objet de cette note, l'acide palladooxalique et deux de ses sels : le palladooxalate de sodium et le palladooxalate de baryum.

L'obtention de l'acide palladooxalique mérite d'autant plus de fixer l'attention que c'est le seul acide complexe du palladium découvert jusqu'à ce jour. Depuis les recherches de Rössler (*Zeit. f. Chemie*, neue Folge, t. II, p. 175; 1886), qui a vainement essayé d'isoler l'acide palladocyanhydrique, le palladium était réputé incapable de fournir des acides complexes, et, par là, semblait ne posséder qu'à un très faible degré le caractère métalloïdique que présente si nettement le platine dans la plupart de ses combinaisons. Les faits qui viennent d'être cités montrent qu'il n'en est rien; on peut même observer que ce caractère métalloïdique paraît plus marqué chez le palladium que chez le platine, puisque l'acide palladooxalique s'obtient en cristaux très nets, tandis que l'acide correspondant du platine, l'acide platooxalique, n'a pu être obtenu par Söderbaum (Thèse, Upsal, 1888) que sous la forme d'une masse confusément cristallisée.

## Sur un problème de Clausen;

Par M. G. BRUNEL.

Communication verbale.

## Dosage de la chaux libre contenue dans un ciment;

Par M. G. PIETTRE.

Le procédé qui va suivre repose sur les remarques suivantes :

1° La glycérine pure a la propriété de former, lorsqu'on la met en contact avec un ciment, avec la chaux libre, anhydre ou hydratée de ce ciment, un composé connu sous le nom de glycérate de chaux;

2° La glycérine n'agit en aucune façon sur les sels de chaux contenus dans un ciment;

3° La glycérine peut être chauffée à 60 degrés centigrades, sans que sa tension superficielle soit appréciable : à cette température, elle est bien fluide.

### *Modus faciendi.*

1° Dans un vase conique d'Erlenmeyer, d'environ 150 centimètres cubes de capacité, on pèse exactement environ un demi-gramme de ciment à essayer;

2° On porte environ 50 centimètres cubes de glycérine pure à la température de 60°, et on détermine exactement le volume contenu dans le vase gradué qui la renferme;

3° On verse la glycérine sur le ciment pesé et on ferme le vase conique avec un tampon d'ouate, on l'agite pendant quelques minutes, puis on le porte dans une étuve à 37°.

On a soin de noter le volume de glycérine qui est restée

dans le vase gradué, afin de connaître exactement le volume de glycérine à 60° qui a été versée sur le ciment.

Soit, par exemple, 51 centimètres cubes le volume de glycérine employée à la température de 60°, et 0 gr. 480 le poids de ciment en contact avec ces 51 centimètres cubes;

4° On laisse le vase d'Erlenmeyer pendant cinq jours à l'étuve, en ayant soin d'en agiter le contenu tous les jours;

5° Le sixième jour, on filtre la majeure partie de la glycérine, en ayant soin d'opérer à la température d'environ 60°.

On réalise facilement cette condition au moyen d'un double entonnoir à circulation d'eau chaude. Le volume de glycérine recueillie dans le vase gradué qui a servi au début de l'opération, sera lu à la température de 60°.

Si donc on recueille par filtration 45 centimètres cubes de glycérine, ce volume contiendra la chaux libre renfermée dans  $\frac{45}{51} \times 0 \text{ gr. } 480$  de ciment, dans le cas cité. Il est ensuite facile de connaître la quantité de chaux libre contenue dans 100 grammes de ciment. En faisant l'opération sur deux quantités différentes de ciment, mais voisines de 1/2 gramme, on s'assurera que le résultat obtenu est constant;

6° Le dosage de la chaux libre, contenue à l'état de glycéri-naté de chaux, s'achèvera en ajoutant aux 45 centimètres cubes de glycérine filtrée 200 centimètres cubes d'eau distillée, quelques gouttes d'acide acétique et de l'oxalate d'ammonium.

On filtrera l'oxalate de calcium et on le traitera de la façon habituelle.

## OBSERVATIONS

Le procédé rend de réels services dans le cas où il y a intérêt à constater l'action de l'eau douce ou de l'eau salée sur des blocs de ciments déposés pendant des temps variables dans ces liquides, ou même s'il s'agit d'étudier l'action de ces eaux sur un ciment employé dans une construction.



On pourra suivre ainsi les décompositions incessantes des digues et autres travaux, et vérifier leur état de conservation.

Un bon ciment doit contenir à peine 1 p. 100 de chaux libre.

Les blocs de ciments immergés seront mis, pendant 24 heures, dans une étuve à 120°; puis, on prendra, au milieu de ces blocs, plusieurs portions qui seront pulvérisées et passées au tamis 60.

En portant un gramme de ciment tamisé à une température de 450° environ, on décomposera uniquement l'hydrate de chaux, et la perte de poids pourra servir à évaluer la quantité de chaux contenue à l'état d'hydrate.

Le dosage par la glycérine, dont il s'agit, donnera d'ailleurs, la quantité totale de chaux libre, anhydre et hydratée contenue dans le ciment essayé.

Des dosages de chaux libre opérés sur différents ciments ont donné des quantités de chaux libre variant de 3 à 6 p. 100.

De plus, l'immersion dans une eau légèrement chlorurée (1 gramme de sel marin par litre) de blocs de ciments de même marque, a produit des quantités croissantes de chaux libre, suivant la durée de l'immersion.

Au bout de six mois, la quantité de chaux libre avait doublé

Un phénomène analogue s'est produit avec l'eau de mer.

Il y a lieu de remarquer que le ciment maritime de Vicat, immergé en 1859, n'a donné que 2,30 p. 100 de chaux libre.

*Séance du 22 mars 1900.*

PRÉSIDENCE DE M. FIGUIER.

### **Sur une espèce nouvelle du genre *Scalpellum* provenant du Museum;**

Par M. GRUVEL.

---

Une seule espèce nouvelle appartenant à la collection du

Museum, *Sc. patagonicum*, espèce voisine de *Scalpellum vulgare*.

La diagnose complète a paru dans le *Bulletin du Museum*, n° 4, 1900, page 188.

---

**Sur quelques espèces nouvelles du genre  
*Scalpellum* provenant des dragages du  
« Talisman » ;**

Par M. GRUVEL.

---

Neuf espèces nouvelles ont été rencontrées dans les dragages du « Talisman » : *Sc. Edwardsii*, *Sc. recurvitergum*, *Sc. longirostrum*, *Sc. atlanticum*, *Sc. striatum*, *Sc. alatum*, *Sc. luteum*, *Sc. curvatum* et *Sc. Talismani*.

Les diagnoses ont été publiées dans le *Bulletin du Museum*, n° 4, p. 188, 1900.

**Sur quelques déterminants ;**

Par G. BRUNEL.

---

Communication verbale.

---

**Contribution à l'étude des déformations  
permanentes des fils métalliques ;**

Par M. LENOBLE.

---

La Société décide, sur la proposition de sa Commission d'impression et des finances, que ce travail sera inséré dans le prochain volume de Mémoires qu'elle publiera.

*Séance du 5 avril 1900.*

PRÉSIDENCE DE M. SARRAN.

---

M. Bessil, professeur au Lycée, est élu membre de la Société.

## **Les Tramways électriques et les Galvanomètres sensibles ;**

Par M. H. CHEVALLIER.

Depuis l'inauguration de ses tramways électriques, la ville de Bordeaux est dotée d'un champ électromagnétique qui, sans être très puissant, est cependant assez intense pour influencer certains appareils de mesures tels que les galvanomètres sensibles.

C'est ainsi qu'un galvanomètre Thomson, installé dans les sous-sols de la Faculté des Sciences et qui fonctionnait depuis plusieurs années avec une très grande régularité, est subitement devenu tout à fait vagabond le jour de la mise en exploitation du nouveau réseau des tramways ; non seulement il ne revient jamais au zéro, mais il subit continuellement des impulsions irrégulières qui rendent toute mesure impossible.

Le soir, à l'heure où les tramways rentrent au dépôt, ces oscillations s'atténuent graduellement ; à l'arrêt des machines, elles disparaissent entièrement et le galvanomètre retrouve sa stabilité d'autrefois.

De telles perturbations sont dues, ce n'est pas douteux, au courant électrique qui circule dans les canalisations du réseau et dont l'intensité est rendue très variable par les démarrages et les changements d'allure des voitures.

Un des feeders principaux d'alimentation, venant de l'usine de La Bastide, longe le cours Victor-Hugo et passe sous le trottoir de façade de la Faculté, à environ trente mètres de nos appareils ; il est parcouru par un courant dont l'intensité oscille continuellement entre  $0^A$  et  $200^A$ , ce qui produit autour de lui un champ électromagnétique très variable.

Ce champ perturbateur dévie l'aiguille de notre galvanomètre et, pour se mettre à l'abri de ses effets, il faut placer dans une cage magnétique le galvanomètre et son aimant correcteur. La théorie indique qu'un écran magnétique n'est

pas tout à fait analogue à un écran électrostatique et que son efficacité dépend de son épaisseur qui, théoriquement, devrait être infinie.

Une première cage en fer-blanc de 0<sup>mm</sup>,5 d'épaisseur n'a donné aucun résultat appréciable; nous en avons alors fait construire une seconde, plus épaisse, en tôle de 2<sup>mm</sup>,5: elle a donné le résultat désiré et les lectures sont redevenues faciles.

Cet écran ne paraît pas avoir diminué la sensibilité de l'appareil; par contre, il a augmenté l'amortissement de l'équipage mobile, ce qui constitue un avantage.

Il est probable que cet écran n'est que provisoire, et que, dans quelques mois, lorsque le feeder du cours Victor-Hugo aura atteint sa pleine charge, qu'on nous promet être d'un millier d'ampères, il faudra avoir recours à un blindage encore plus épais pour protéger nos appareils de mesure.

### **Dissection géométrique;**

Par M. G. BRUNEL.

Communication verbale.

### **Sur un point du développement du genre « Verruca »;**

Par M. GRUVEL.

---

Quand on examine une *Verruca* adulte, il est difficile de saisir les rapports morphologiques reliant les pièces qui forment son test avec celles qui constituent celui d'une Balane, par exemple. Mais si l'on s'adresse à de jeunes individus, les liaisons apparaissent plus nettement et l'asymétrie très grande chez les adultes est assez faible chez les jeunes. Dans une espèce du genre *Verruca* (*V. striata*, A. Gruvel) provenant du « Talisman », j'ai été assez heureux pour rencontrer des for-

mes extrêmement jeunes dans lesquelles les deux *scuta* et les deux *terga* sont *mobiles* et identiquement semblables et symétriques. Quant au rostre et à la carène, ils ont aussi leurs deux moitiés symétriques par rapport au plan scuto-tergal. Par conséquent, nous sommes aujourd'hui certains et cela n'est plus une simple hypothèse, que, primitivement, la *Verruca* est un être régulier et symétrique; mais, très rapidement, cette symétrie disparaît par développement énorme d'un côté, variable du reste, par rapport à l'autre, et le plan scuto-tergal s'incline alors tantôt d'un côté, tantôt de l'autre.

*Séance du 26 avril 1900.*

PRÉSIDENCE DE M. FIGUIER.

### **Construction cyclique des systèmes de triades;**

Par M. G. BRUNEL.

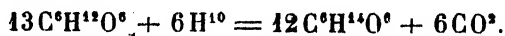
Communication verbale.

*Séance du 10 mai 1900.*

### **Sur l'alcool produit par le ferment mannitique;**

Par MM. GAYON et DUBOURG.

MM. Gayon et Dubourg ont constaté que dans l'action du ferment mannitique sur le lévulose, la mannite et l'acide carbonique se forment dans le rapport  $\frac{8,3}{4}$ , ce qui peut s'expliquer par la réaction



Avec les autres substances sucrées, glucose, galactose, saccharose, maltose, raffinose, et aussi avec le xylose, le ferment mannitique ne donne pas de mannite, mais de

l'alcool éthylique. Pour la plupart de ces sucres, le glucose et le saccharose par exemple, le rapport  $\frac{\text{alcool}}{\text{CO}_2}$  est voisin de 1,04, chiffre trouvé par Pasteur pour les produits de la fermentation alcoolique par la levure de bière.

Le ferment mannitique diffère de tous les autres ferments alcoogènes déjà décrits.

### **Sur les espèces nouvelles du genre « Verruca » provenant du « Talisman »;**

Par M. GRUVEL.

---

Une vingtaine d'échantillons, appartenant au genre *Verruca* ont été ramenés à bord par le *Talisman*; six espèces sont nouvelles, presque toutes représentées par un exemplaire unique. Ce sont : *Verruca longicarinata*, *V. erecta*, *V. linearis*, *V. trisulcata*, *V. striata*, *V. imbricata*, dont les diagnoses vont paraître incessamment dans le *Bulletin du Museum*.

### **Sur une espèce nouvelle du genre « Alepas » pro- venant du British Museum (A. Lankesteri);**

Par M. GRUVEL.

---

Dans la collection des Lepadides du British Museum qui m'a été envoyée à Bordeaux grâce à la bienveillance de M. le professeur Lankester, directeur de cet établissement, une seule espèce nouvelle a été rencontrée, elle appartient au genre *Alepas* et je l'ai dédiée à M. Lankester.

Son étude complète va paraître prochainement avec une planche dans les *Annals and Magazine of natural History*, London.

## Sur un changement à la définition des densités gazeuses;

Par M. SARRAN.

---

Au Congrès international de Physique qui doit s'ouvrir le 6 août, il y aura une section s'occupant des questions de mesures, unités, etc.

J'ai pensé qu'on pourrait y proposer un changement à la définition ordinaire des densités gazeuses, et faire décider qu'on les rapporte désormais à l'oxygène, au lieu de l'air atmosphérique.

Voici les raisons qui me paraissent justifier cette modification.

On peut reprocher à la définition et au mode ordinaire de détermination des densités gazeuses, de faire intervenir, dans l'un des termes du rapport, un corps non chimiquement défini, un simple mélange, l'air atmosphérique. Les résultats des analyses faites jusqu'ici conduisent, il est vrai, à admettre communément que la composition de l'air est constante aux différents lieux et à diverses époques.

Mais, d'une part, rien ne garantit qu'à la longue il ne se produira pas de variations sensibles.

D'autre part, au sujet de l'identité de composition de l'air aux différents lieux, la certitude ne doit pas être très grande, puisque M. Leduc, dans la comparaison de ses déterminations de densités avec celles de lord Rayleigh dont les nombres sont légèrement supérieurs à ceux du savant français, attribue cet écart systématique à une richesse un peu moindre de l'air de Londres en oxygène, par rapport à l'air de Paris; il remarque que si l'on rapporte les densités non pas à l'air, mais à un gaz défini tel que l'oxygène, l'accord a lieu en général à  $\frac{1}{20000}$  près (*Bulletin de la Société de Physique*, 1898, p. 148). D'où l'on peut conclure qu'au degré de haute précision recherché aujourd'hui plus que jamais dans les déterminations de

densités gazeuses, il existe un doute fâcheux sur la constance supposée dans la composition de l'air atmosphérique.

Il est bon de ne pas oublier, d'un autre côté, que la notion de densités gazeuses rapportées à l'air présente un incontestable intérêt au point de vue de la prévision des mouvements que prendra au sein de l'atmosphère une masse gazeuse donnée : elle monte ou descend, suivant que sa densité est inférieure ou supérieure à l'unité.

Or, en convenant de rapporter désormais les densités gazeuses à l'oxygène au lieu de l'air atmosphérique, on satisferait, d'une part, à la condition évidemment avantageuse de prendre comme terme de comparaison un corps *chimiquement défini*; d'autre part, le nombre resterait *fort voisin de la densité rapportée à l'air*, et, par suite, pourrait tout aussi directement servir, dans la pratique, à la prévision du sens dans lequel le gaz supposé soumis à la poussée de l'air ambiant serait déplacé.

Comme conséquence du changement proposé à l'ancienne définition, il y aurait, dans les déterminations de *haute précision* des densités gazeuses (Méthode de Regnault), à peser un ballon successivement rempli de gaz étudié et d'oxygène pur; on accordera, sans doute, que pour une pareille opération il est aussi facile de se procurer de l'oxygène pur que de l'air pur.

La nouvelle définition étant supposée adoptée, l'expression du poids  $p$  d'un gaz aux conditions  $t$  et  $H$  garde sa forme ancienne

$$p = v D A_0 \frac{H}{76} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}$$

$D$  étant la densité du gaz rapportée à l'oxygène et  $A_0$  le poids spécifique normal de l'oxygène regardé comme donné par la formule

$$A_0 = A_0 d,$$

où  $\alpha_0 = 0,001293$  (Regnault) et  $d = 1,1052$  (M. Leduc).

En ce qui concerne les méthodes de détermination relative-



ment rapides, mais de précision moins élevée, telles que les méthodes de Gay-Lussac, de Dumas, de Meyer et Crafts, il n'y aurait rien à changer au mode opératoire; dans les formules, on remplacerait simplement  $a_0$  et  $d$  par  $A_0$  et  $D$ .

Enfin, au point de vue chimique, on remarquera que la relation entre les poids moléculaires  $M$  et les densités  $D$  rapportées à l'oxygène

$$(1) \quad \frac{M}{32} = D$$

est la traduction immédiate de deux définitions, celle de  $D$  d'une part, et d'autre part celle de  $M$  dans l'ordre d'idées actuellement en faveur en chimie, à savoir : poids du gaz contenu sous le même volume que le poids 32 d'oxygène.

A vrai dire,  $D$  étant supposé désigner la densité normale par rapport à l'oxygène, c'est-à-dire  $0^\circ$  et une atmosphère, la formule (1) est simplement approchée, l'approximation étant suffisante dans bien des cas. Rien n'empêche d'ailleurs de donner à la relation sa forme rigoureuse proposée par M. Daniel Berthelot (*Bulletin de la Société de Physique*, 1898, p. 150) :

$$(2) \quad \frac{M}{32} = \frac{1 - C_0^1}{1 - C_0^1} D.$$

$C_0^1$  représentant le coefficient moyen d'écart de la compressibilité du gaz par rapport à la loi de Mariotte entre  $0$  et  $1$  atmosphère,  $C_0^1$  celui de l'oxygène.

Dans le tableau fournissant les éléments du calcul de  $M$  par la formule (2), M. Daniel Berthelot fait figurer uniquement comme densité gazeuse la densité qu'il appelle normale, c'est-à-dire à  $0^\circ$  et sous la pression atmosphérique du gaz par rapport à l'oxygène.

Notons, pour terminer, que dans sa communication à la Société de Physique sur les densités et les volumes moléculaires, page 176 du Bulletin de l'année 1897, M. Leduc dit en propres termes : « Pour éviter la difficulté créée par la variabilité de composition de l'air, soit en un même lieu, soit en des

lieux différents, j'ai proposé de rapporter les densités à l'oxygène, qui paraît être, parmi les anciens gaz permanents, le plus facile à préparer à l'état de pureté et à peser avec précision. J'ai inscrit ces densités dans la colonne *d* de mon tableau. »

La question me paraît donc *mûre*, et nous pensons que le moment est venu de proposer :

Qu'on abandonne nettement l'ancienne notion de densité gazeuse par rapport à l'air, et qu'on désigne désormais exclusivement sous le nom de Densité gazeuse le rapport du poids d'un volume de gaz au poids d'un égal volume d'Oxygène.

### **Transmission Duplex et Dplex par ondes électriques;**

Par M. A. TURPAIN.

---

La communication de M. A. Turpain a paru dans les *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, séance du 14 mai 1900, t. CXXX, p. 1303.

*Séance du 31 mai 1900.*

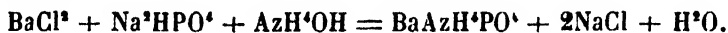
PRÉSIDENCE DE M. SARRAN.

### **Sur les phosphates ammonio-terreux ;**

Par M. BARTHE.

---

On peut lire dans certains traités de chimie, et en particulier dans celui de Kipppenberger (*Grundlagen für den Nachweis von Giftstoffen*, 1897, p. 222), la formation du phosphate ammonio-barytique, qui se formerait d'après l'équation

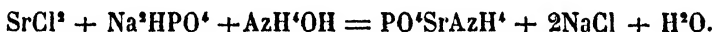


Partant de là, l'existence du phosphate ammonio-strontia-

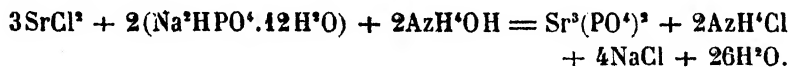
nique ne pouvait être mise en doute, et comme nous avons indiqué il y a quelques années les conditions de formation des phosphates de strontium (*C. R.*, 1892, t. CXIV, p. 1267), il a paru intéressant de préparer des phosphates ammonio-strontianiques de formule générale  $(\text{PO}^*)^2\text{Sr}^+\text{Am}^+$  ou  $(\text{PO}^*)^2\text{SrAm}^+$ .

En opérant successivement avec la méthylamine, l'éthylamine, l'anilide et la p. toluidine et le chlorure de strontium mélangé au phosphate di-sodique, ces composés étant pris dans des proportions équimoléculaires, on a obtenu du phosphate bistrontianique  $(\text{PO}^*)^2\text{Sr}^2\text{H}^+$ . En remplaçant l'amine par le chlorhydrate de l'amine et en ajoutant au mélange de chlorhydrate de l'amine et de chlorure de strontium le phosphate disodique, on obtient un précipité composé de phosphate de l'amine et de phosphate de strontium  $(\text{PO}^*)^2\text{Sr}^+$ .

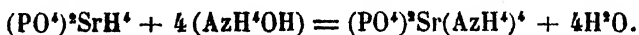
Nous avons alors essayé de préparer  $(\text{PO}^*)\text{SrArH}^+$  en partant de l'équation



Quelle que soit la façon d'opérer, on n'a jamais pu obtenir que  $(\text{PO}^*)^2\text{Sr}^+$ . Il faut donc admettre que ce phosphate tristrontianique prend en réalité naissance, comme l'indique l'équation suivante :



Nous avons déjà obtenu (*C. R.*, loc. cit.) ce même phosphate tristrontianique en versant à froid une solution ammoniacale de 90 gr. de  $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$  dans une dissolution de 100 gr. de  $\text{SrCl}^2$ . Enfin, nous avons en vain essayé de préparer le phosphate ammonio-strontianique, suivant l'équation



Nous n'avons obtenu que  $(\text{PO}^*)^2\text{Sr}^2\text{H}^+$ .

Restait à vérifier l'existence du phosphate ammonio-barytique lui-même,  $\text{PO}^4\text{BaAzH}^+$ . En le préparant d'après l'équation

même indiquée par Kippenberger, on n'a jamais obtenu, ainsi qu'on pouvait s'y attendre d'après les résultats précédents, que du phosphate bibarytique  $(PO^4)^2Ba^2H^2$ .

En résumé, à l'exception du phosphate ammoniaco-magnésien, les autres phosphates terreux n'existent pas.

---

### **Sur les acides engendrés par le ferment mannitique;**

Par MM. GAYON et DUBOURG.

---

MM. Gayon et Dubourg, en étudiant les acides fournis par le ferment mannitique aux dépens des sucres, ont constaté la présence de l'acide acétique, de l'acide lactique et de l'acide succinique dans tous les liquides fermentés. La proportion de ces acides varie d'un sucre à l'autre, avec la proportion de sucre décomposé et avec la constitution du milieu nutritif.

### **Vinification des moûts saturés de soufre;**

Par M. P. CARLES.

---

La pénurie des vins blancs et les causes brusques qui l'ont produite sont aujourd'hui connues de tout le monde. Pour y parer, on s'est mis dans certains pays, et spécialement dans le bassin méditerranéen, à décolorer les moûts des cépages rouges qu'on fait fermenter à la suite. On a recours pour cela à diverses méthodes. Les plus simples sont celles dans lesquelles on utilise l'action de l'oxydase naturelle du raisin ou encore celle qui est sécrétée avec surabondance par la pourriture noble ou botrytis, ainsi que nous l'avons indiqué en décembre 1896 et janvier 1897 <sup>(1)</sup>.

Dans ces dernières conditions, il suffit de mettre le moût en

<sup>(1)</sup> Voir *Feuille vinicole de la Gironde* et *Moniteur vinicole de Paris*.

contact intime avec le tiers de son volume d'air pour insolubiliser toute la matière colorante. Afin de compléter la décoloration et plus encore pour muter l'oxydase et le ferment naturel du moût jusqu'après le débourbage et empêcher ce moût de redissoudre en partie la couleur insolubilisée et en suspension, on le sature d'acide sulfureux.

Alors, non seulement ce moût se clarifie lentement mais sûrement et il peut même se conserver sans fermentation pendant bien longtemps; mais lorsque après ce soufrage on veut sur place ou au loin le vinifier, on éprouve de si grandes difficultés que les premiers maîtres en la matière ont déclaré la chose impossible. Cependant, à plusieurs reprises différentes nous y sommes arrivé. Aussi avons-nous pensé qu'il y avait intérêt pour la viticulture à faire connaître nos moyens.

Le premier point consiste à détruire sinon en totalité du moins en majeure partie l'acide sulfureux, surtout celui qui est à l'état de liberté. On y parvient en aérant suffisamment le moût. Nous avons conseillé à ce sujet de l'écouler deux ou trois fois par jour en le recevant sur le fond d'une bassine ou d'un chaudron renversé dans un baquet. Que les viticulteurs sachent bien que le cuivre ici n'a aucune action, ni chimique ni occulte, et que l'on pourrait réussir presque aussi bien avec une comporte renversée, une table inclinée ou une pompe à jet en arrosoir destinée à remonter le liquide de la baille dans le foudre.

On reconnaît que le moût est suffisamment désoufré, soit à ce que l'odeur de soufre brûlé est remplacée par un léger goût d'évent, soit à ce que le liquide est devenu rose. A ce moment, et pas plus tôt, le moût est mûr pour la levure, en observant toutefois certaines précautions.

En cette circonstance, en effet, toute levure ne convient pas, et il est indispensable que celle qu'on va mettre en œuvre soit vigoureuse ou tout au moins entraînée sous forme ordinaire de levain. Ce dernier cas se présente avec les levures cultivées d'aramon ou autres; elles réclament, selon la saison, deux ou trois jours d'entraînement et une température de 25 à 30

degrés. Les levures alcoolisatrices de grains sont au contraire entraînées en deux heures, et fonctionnent bien déjà à 22 degrés. L'entraînement a lieu ainsi :

Dans un milieu ayant la température indiquée ci-dessus, on délaie finement un kilogramme de levure pressée dans dix litres de moût et on passe le tout dans un baril défoncé. Au bout de quelques heures, si la levure est bonne et le vin assez désouffré, le tout est en pleine fermentation. On ajoute dix autres litres de moût bien désouffré, et ainsi de suite, chaque deux ou trois heures, jusqu'à ce qu'on saisisse une certaine paresse dans le ferment, auquel cas on s'arrêtera pour recommencer selon les mêmes principes. L'essentiel est de ne jamais noyer la levure dans une trop grande quantité de moût renfermant encore de l'acide sulfureux combiné. Il faut donner au ferment le temps de détruire ou mieux d'entraîner avec l'acide carbonique le gaz sulfureux et aussi de s'accoutumer à ce milieu plus ou moins antiseptique, comme ailleurs il s'accoutume aux fluorures.

L'opération, commencée dans un baril, est continuée dans une barrique, puis dans un demi-muid et enfin dans une cuve, un foudre. La majeure partie de la levure que l'on destine à une cuvée doit être mise en œuvre dès le début; le moût doit être mis dans le pied de cuve et jamais ici le levain dans le moût. C'est capital.

Avec ces précautions, la destruction du sucre est rapide et intégrale, pourvu que le moût soit redevenu rose après désouffrage; qu'il possède une acidité minima de 6,50 par litre — représentée en ac. sulfurique; — que la proportion de sucre ne soit pas supérieure à 170 grammes par litre. Pour réussir, la température ne doit pas non plus descendre au-dessous de 25 degrés.

---

### **Sur la liquéfaction des mélanges gazeux;**

Par M. CAUBET.

---

La communication de M. Caubet a été insérée dans les

*Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, séance du 9 juillet 1900, t. CXXXI, p. 108.

*Séance du 14 juin 1900.*

PRÉSIDENCE DE M. STROHL.

### **Variation de résistance électrique des fils;**

Par M. CHEVALLIER.

---

La communication de M. Chevallier a paru dans les *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, séance du 11 juin 1900.

### **Sur l'état électrique d'un résonateur de Hertz en activité;**

Par M. A. TURPAIN.

---

La communication de M. Turpain a paru dans les *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, séance du 11 juin 1900, t. CXXX, p. 1541 et 1609.

### **Disposition particulière du génio-hyoïdien chez deux Téléostéens**

(*Mullus surmuletus*, Linn. et *Callynomyus lyra*, Linn.);

Par M. J. CHAINE.

---

Chez tous les Poissons téléostéens, les deux muscles génio-hyoïdiens, qui s'étendent de l'appareil hyoïdien à l'angle antérieur de la mandibule, sont disposés d'après un même plan. Ils sont séparés l'un de l'autre en avant et en arrière, et, vers leur région moyenne, au contraire, ils sont soudés entre eux, constituant ainsi une formation musculaire qui, par son aspect,

peut être comparée à un X <sup>(1)</sup>. Parmi les nombreux Téléostéens que j'ai étudiés, je n'ai constaté que chez deux espèces, le Mulle surmulet et le Callyonyme lyre, une disposition différant de ce type normal.

Chez le Callyonyme lyre (*Callyonymus lyra*, Linn.), les deux génio-hyoïdiens sont séparés l'un de l'autre sur toute leur étendue. Ici, comme chez toutes les espèces de Téléostéens, ils naissent en arrière sur l'appareil hyoïdien par des fibres charnues, mais constituent de chaque côté un faisceau musculaire indépendant qui se dirige d'arrière en avant. Leur partie antérieure se recourbe en dehors sans diminuer de largeur et vient s'insérer par des fibres charnues sur la face interne de la mandibule, assez loin en arrière de l'articulation intermaxillaire. (J'ai retrouvé une semblable insertion chez d'autres Poissons téléostéens, par exemple le Brochet.)

Les génio-hyoïdiens du Mulle surmulet (*Mullus surmuletus*, Linn.) ont la même disposition générale que celle qu'offrent ces mêmes muscles chez le Callyonyme lyre et ne présentent seulement avec ceux-ci que quelques particularités spéciales sans aucune importance. C'est ainsi que chez cette espèce les deux génio-hyoïdiens sont moins éloignés l'un de l'autre qu'ils ne le sont chez le Callyonyme lyre, qu'ils diminuent progressivement de largeur en se dirigeant en avant et que leur insertion antérieure est très rapprochée de l'articulation intermandibulaire, comme cela a lieu dans la plus grande majorité des Téléostéens.

S'il est très difficile d'expliquer la séparation des génio-hyoïdiens du Callyonyme lyre en deux faisceaux distincts, il n'en est plus de même chez le Surmulet. Il est probable que chez cette espèce la disposition anormale des deux génio-hyoïdiens est due à la présence de formations particulières. Le Surmulet,

(1) Ainsi constituée, cette formation musculaire présente certaines particularités, suivant les espèces (clivage ou non clivage de la partie antérieure en portions ventrale et dorsale, différences dans les rapports, les insertions, etc.) sur lesquelles nous n'avons pas à insister dans cette note qui n'a pour but que de signaler une disposition particulière de la forme générale de cette couche musculaire.



en effet, possède, au-dessous de la bouche, deux barbillons jugulaires; ces barbillons sont attachés à l'os hyoïde dont ils sont une dépendance, l'appareil hyoïdien fournissant de chaque côté, chez les Mulles, un rayon osseux qui forme le squelette du barbillon jugulaire. Ces rayons osseux s'engagent entre les deux génio-hyoïdiens vers la région moyenne de ces muscles <sup>(1)</sup>, qu'ils séparent ainsi l'un de l'autre.

*Séance du 21 juin 1900.*

PRÉSIDENCE DE M. SARRAN.

**Étude de la viscosité du soufre aux températures supérieures à la température maximum de viscosité;**

Par M. MALUS.

---

La communication de M. Malus a paru dans les *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, séance du 18 juin 1900, t. CXXX, p. 1708.

---

**Sur un problème de logique;**

Par M. BRUNEL.

---

Communication verbale.

**Note sur la myologie du Pipa d'Amérique**  
(*Pipa americana*, Seba);

Par M. J. CHAINE

---

Chez le Pipa d'Amérique (*Pipa americana*, Seba) les muscles de la langue présentent de grandes différences avec les

(1) C'est justement au niveau de cette région moyenne que les deux génio-hyoïdiens s'accolent entre eux chez tous les autres Téléostéens.

mêmes muscles des autres Batraciens anoures, par suite de la régression de la langue et de l'appareil hyoïdien.

L'appareil hyoïdien est, chez cet être, réduit à une simple plaque osseuse, sans apophyses ni cornes, qui est située assez loin en arrière.

La langue fait défaut à l'intérieur de la bouche, mais elle existe à l'état rudimentaire, sous la forme d'une lame aplatie située au-dessous de la muqueuse buccale. En avant, cet organe est libre, et se termine en pointe; en arrière, au contraire, il est en rapport avec l'appareil hyoïdien auquel il est rattaché, de chaque côté, par un muscle. Cette lame représente bien ici la langue des autres Batraciens anoures, car elle possède les muscles que l'on rencontre normalement dans cet organe, mais qui présentent, dans cette espèce, des caractères et des rapports tout à fait particuliers.

GÉNIO-GLOSSE. — Le génio-glosse est un tout petit muscle qui, en avant, n'atteint pas la mandibule. A sa partie antérieure, il s'élargit en éventail en s'amincissant beaucoup, et s'insère sur la face interne de la muqueuse buccale. En arrière, le génio-glosse constitue un petit faisceau musculaire arrondi qui se recourbe pour pénétrer dans la languette linguale.

HYO-GLOSSE. — En arrière, de chaque côté, la languette linguale est rattachée à l'appareil hyoïdien par un muscle qui est divisé en deux faisceaux. Ce muscle représente l'hyo-glosse des autres Batraciens. Les deux faisceaux qui le constituent, s'insèrent, en arrière, sur la face ventrale de la plaque hyoïdienne; de cette insertion, ils se dirigent d'arrière en avant en diminuant progressivement de largeur. Ils pénètrent dans la langue après avoir formé un faisceau arrondi.

STYLO-GLOSSE. — Le stylo-glosse est un tout petit muscle situé sur le côté de la languette linguale. Il pénètre dans la langue par la face dorsale de cet organe, sous la forme d'un

mince faisceau musculaire arrondi. De cette région, il se dirige, en s'élargissant en éventail, sur les parties latérales de la bouche et du pharynx, sur les muqueuses desquels il s'insère en entremêlant ses fibres avec celles du faisceau externe du génio-hyoïdien qui, également, vient se fixer postérieurement sur ces mêmes muqueuses.

*Séance du 19 juillet 1900.*

PRÉSIDENCE DE M. BAYSSELLANCE.

---

M. Joguet, professeur à l'École des Mines de Saint-Étienne, est nommé membre de la Société.

**La vie des feuilles après leur chute <sup>(1)</sup>;**

Par M. G. BOYER.

---

Pour que la chute d'une feuille se produise, il n'est point nécessaire qu'il y ait mortification totale des cellules de cette feuille. Les cas où cette mortification totale précède la chute doivent être tout à fait exceptionnels et il est probable qu'ils sont uniquement fortuits.

On peut aisément démontrer que dans certaines circonstances la feuille continue à vivre après sa chute. Voici l'expérience que j'ai faite à ce sujet :

Je plonge par leurs parties inférieures, dans un vase aux trois quarts rempli d'eau et placé à la lumière diffuse, des tiges de fusain fraîchement cueillies et j'attends que les feuilles s'en détachent spontanément, — ce qui a lieu au bout d'une douzaine de jours dans les conditions de l'expérience et de bas en haut, c'est-à-dire en commençant par les feuilles les plus âgées. (Remarquons, en passant, que les feuilles plongées

(1) Ce travail a été fait au Laboratoire de botanique de la Faculté des sciences de l'Université de Bordeaux.

complètement dans l'eau se détachent beaucoup plus tard que les feuilles restées dans l'air.) Je prends alors une ou deux de ces feuilles aériennes tombées et je les mets à respirer en vase clos à l'obscurité. J'ai pu constater ainsi que ces feuilles rejettent dans tous les cas de l'acide carbonique et absorbent en même temps de l'oxygène. L'expérience renouvelée plusieurs fois a toujours donné le même résultat.

Voici, à titre d'exemple, les détails d'une observation :

Deux feuilles, de l'année, d'un rameau de fusain, tombées l'une la veille, l'autre le jour même de l'expérience, et d'un poids total de 0<sup>gr</sup>85, sont mises à respirer dans une atmosphère de 11 centimètres cubes d'air pendant une heure cinq minutes à la température de 21° (la pression atmosphérique resta constante pendant toute la durée de l'expérience). Au bout du temps indiqué, je fais l'analyse de l'atmosphère confinée et je constate qu'elle s'est enrichie de 2,68 p. 100 d'acide carbonique, tandis qu'elle a perdu 3,23 p. 100 d'oxygène. Le volume d'acide carbonique produit est donc de 0<sup>cm</sup>2948 (mesuré à la même pression que précédemment).

Le rapport  $\frac{\text{CO}^2}{\text{O}} = \frac{2,68}{3,23} = 0,82$ .

Les autres observations faites donnèrent des résultats analogues.

Y a-t-il eu respiration proprement dite dans ces expériences? La question doit être posée, car M. Berthelot (1) a établi : 1° que des feuilles dont la vitalité a été anéantie peuvent dégager de l'acide carbonique sans absorption correspondante d'oxygène, l'expérience étant faite dans une atmosphère d'hydrogène; 2° que la production d'acide carbonique chez les feuilles mortes est accélérée par la présence de l'oxygène, ce qui atteste un phénomène d'oxydation. Mais dans les expériences de M. Berthelot, faites à des températures de 100° à 110°, le volume d'oxygène absorbé a surpassé constamment celui de l'acide carbonique dégagé et s'est élevé au double et presque

(1) Berthelot, *Chimie végétale et agricole*. Paris, 1899, t. III, p. 311 à 324.

au triple parfois : c'est dire que dans ces expériences le quotient  $\frac{\text{CO}^2}{\text{O}}$  a été des plus variables.

Dans mes expériences au contraire, faites à des températures physiologiques variant de 19°5 à 21°, le rapport  $\frac{\text{CO}^2}{\text{O}}$  de l'acide carbonique dégagé à l'oxygène absorbé a toujours été trouvé égal à 0,81 ou à 0,82; or, c'est exactement ce même rapport que présentent les feuilles normales de fusain fraîchement cueillies et mises à respirer dans les mêmes conditions que précédemment.

Ce fait constitue un premier argument en faveur de l'origine respiratoire des gaz échangés par les feuilles tombées; il s'agirait là d'échanges vraiment physiologiques prouvant la persistance de la vie de la feuille.

A cette première preuve, j'en ai ajouté une autre, qui est la suivante :

Je prends deux jeunes feuilles de fusain après leur chute et je les mets respirer en atmosphère confinée à l'obscurité pendant cinq heures. Au bout de ce temps, je constate que l'atmosphère renferme 8,65 p. 100 d'acide carbonique; 10,65 p. 100 d'oxygène ont disparu dans le même temps. Je les place alors à la lumière. Au bout de deux heures, je constate que l'atmosphère qui renfermait 8,65 p. 100 d'acide carbonique n'en renferme plus que 1,08 p. 100, et que la proportion d'oxygène qui, au début, était de 9,55 p. 100, s'est élevé à 18 p. 100. Nous avons donc eu affaire ici à un phénomène très net et assez intense d'assimilation chlorophyllienne. Le fait est d'autant plus remarquable que la température interne des tubes était montée d'une dizaine de degrés par suite de l'action de la lumière, et que, par conséquent, la consommation d'oxygène nécessaire pour la respiration a certainement augmenté. Il y avait donc non seulement respiration chez ces feuilles tombées, mais encore assimilation chlorophyllienne; par suite, il n'est point douteux que ces feuilles ne fussent douées d'une vitalité assez intense.

Il est vraisemblable que le même phénomène se produit lors de la chute spontanée des feuilles à l'automne : des observations directes permettront de s'en rendre compte.

Si elles donnent les résultats que l'on peut en attendre d'après les faits que je viens d'exposer, la vieille théorie du retrait des matières protéiques avant la chute des feuilles serait fortement battue en brèche. D'ailleurs, Hugo de Vries<sup>(1)</sup>, qui admet cette doctrine, reconnaît lui-même que le « desséchement qui occasionne entre autres la mort des cellules lors de la chute des feuilles... est précédé d'une résorption des matières protoplasmiques, laquelle toutefois n'est pas complète, mais laisse dans chaque cellule, comme un revêtement de la paroi, une couche extrêmement mince de protoplasma. »

Plus récemment, Wehmer<sup>(2)</sup> est allé beaucoup plus loin. Après avoir exposé cette théorie qui veut que tout organe, feuille ou autre, qui cesse définitivement d'exercer sa fonction, se vide auparavant de toutes les substances, acide phosphorique, potasse, amidon, albuminoïdes, etc., qu'il renferme, il conclut de ses recherches personnelles qu'en réalité chez les feuilles les substances n'émigraient pas, qu'il n'y aurait pas de migration automnale des feuilles.

Les expériences que je viens de rapporter ont été faites sur rameaux détachés et plongés en partie dans l'eau, et par suite, dans des conditions que l'on pourrait qualifier d'artificielles. J'ai voulu vérifier si l'on obtiendrait des résultats identiques avec des feuilles tombées spontanément d'un arbre planté en pleine terre. A cet effet, j'ai recueilli des feuilles de *Magnolia*, tombées depuis peu et encore vertes. Je les ai mises à respirer en atmosphère confinée à l'obscurité; elles ont, dans ces conditions, dégagé de l'acide carbonique et de l'oxygène en quantités notables. Le quotient respiratoire a

(1) Hugo de Vries, *Sur la mort des cellules végétales par une température élevée* (Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, La Haye 1871, p. 278).

(2) Wehmer, *Die dem Laubfall vorausgehende vermeintliche Blattenstleerung* (Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft, 1892).

toujours été trouvé voisin de 0,73. Puis, mettant les feuilles recueillies dans deux appareils clos, j'ai laissé les deux atmosphères confinées s'enrichir en acide carbonique par le fait même de la respiration jusqu'à 8,51 p. 100 dans un appareil et 11,7 p. 100 dans l'autre, tandis que diminuaient corrélativement les proportions d'oxygène. J'ai placé alors le tout au soleil. Au bout d'une heure sept minutes, le premier appareil ne renfermait plus d'acide carbonique et la proportion d'oxygène était passée de 8,61 p. 100 à 17,34 p. 100; le second appareil avait perdu 7,2 p. 100 d'acide carbonique et avait gagné 9,25 p. 100 d'oxygène. L'assimilation chlorophyllienne ne pouvait donc en aucun cas être considérée comme douteuse.

De ces expériences, nous concluons, en résumé, que dans certaines circonstances, et probablement même très communément, les feuilles présentent après leur chute une vitalité encore intense.

### **Connexions du mylo-hyoïdien et du génio-hyoïdien chez quelques Mammifères;**

Par M. J. CHAINE.

---

Généralement, chez les Mammifères, le mylo-hyoïdien et le génio-hyoïdien ne présentent aucune connexion entre eux. Le mylo-hyoïdien, dont la direction des fibres est transversale, recouvre simplement la face ventrale du génio-hyoïdien dont les fibres se dirigent d'avant en arrière.

Le génio-hyoïdien s'insère en avant sur le maxillaire inférieur près de la symphyse du menton ou de l'articulation intermaxillaire, suivant les cas, soit par des fibres charnues, soit par une formation tendineuse; en arrière, ce muscle se fixe sur l'appareil hyoïdien.

Le mylo-hyoïdien s'insère latéralement sur la face interne du maxillaire inférieur; ses fibres, le long de la ligne médiane,

se terminent sur un raphé plus ou moins large suivant les espèces ou bien encore en s'entre-croisant avec celles du mylo-hyoïdien de l'autre côté; dans ce dernier cas, il y a fusion des deux mylo-hyoïdiens en une lame musculaire unique. En arrière, ce muscle peut ou non se fixer sur l'appareil hyoïdien. De cette description, il résulte que les deux mylo-hyoïdiens, par leur ensemble, forment une sorte de sangle soutenant tous les muscles sus-jacents sans présenter de connexion avec les génio-hyoïdiens qui les recouvrent immédiatement. Il n'en est pas toujours ainsi et, parfois, j'ai pu constater une union entre les deux muscles dont il est question dans cette note.

Dans le cas le plus simple, comme chez le Mouton, par exemple, le raphé médian des mylo-hyoïdiens est plus ou moins uni à l'aponévrose ventrale des génio-hyoïdiens.

Chez le Maki et chez des Cheiroptères, l'union de ces deux muscles est beaucoup plus intime.

Le mylo-hyoïdien du Maki mongoz (*Lemur mongoz*, L.) ne présente pas de raphé médian; quant au génio-hyoïdien, il s'insère en avant sur le maxillaire inférieur par l'intermédiaire d'un tendon arrondi d'une longueur de un centimètre à un centimètre et demi. Les fibres musculaires des mylo-hyoïdiens, dans la partie postérieure de ces muscles, passent sans interruption d'un côté à l'autre; en avant, au contraire, les fibres n'atteignent plus la ligne médiane, elles s'insèrent sur les tendons antérieurs des muscles génio-hyoïdiens, en arrière, sur leur bord interne, puis plus en avant sur leur bord externe. Les tendons des génio-hyoïdiens divergeant progressivement en avant, il en résulte que les bords internes des deux mylo-hyoïdiens s'éloignent également de plus en plus l'un de l'autre dans cette même direction.

A un examen superficiel, cette disposition du mylo-hyoïdien peut passer inaperçue, le muscle étant, sur sa face ventrale, recouvert par une aponévrose qui, en avant, est assez épaisse. De plus, à ce niveau, cette aponévrose passe d'un côté à l'autre de la région et recouvre l'espace libre entre les deux tendons



des génio-hyoïdiens, cachant ainsi complètement l'insertion spéciale des mylo-hyoïdiens de ce Lémurien.

L'union du mylo-hyoïdien et du génio-hyoïdien de la Roussette d'Edwards (*Pteropus Edwardsii*, Geof.) est encore plus intime que ne l'est celle que je viens de décrire entre ces deux mêmes muscles chez le Maki mongoz. Le mylo-hyoïdien de ce Cheiroptère est musculaire dans sa partie postérieure et aponévrotique avant. Tandis que la partie musculaire ne présente aucune connexion avec le génio-hyoïdien, la portion aponévrotique, au contraire, se fixe sur la face inférieure ou ventrale de ce muscle et non point seulement sur les tendons d'insertion, comme cela a lieu chez le Maki mongoz.

J'ai constaté des connexions identiques à celles que présentent le mylo-hyoïdien et le génio-hyoïdien de la Roussette chez l'Epomophore de Gambie (*Epomophorus gambianus*, Ogil).

Enfin, les mylo-hyoïdiens et les génio-hyoïdiens peuvent présenter des connexions seulement au niveau de leurs insertions hyoïdiennes : c'est le cas du Chat domestique (*Felis domesticus*, L.), de la Panthère (*Felis pardus*, L.), du Lion (*Felis leo*, L.), etc. Chez ces êtres, les fibres musculaires du mylo-hyoïdien n'atteignent pas l'os hyoïde; elles se terminent sur une aponévrose qui s'étend d'un maxillaire à l'autre, et qui en arrière se confond avec les tendons d'insertion des muscles génio-hyoïdiens.

Chez l'Homme <sup>(1)</sup>, il a été signalé plusieurs cas où le mylo-hyoïdien et le génio-hyoïdien sont complètement unis au niveau de leur point d'attache à l'os hyoïde. Cette disposition rappelle donc assez bien celle que je viens de décrire chez le Chat, la Panthère, etc.

(1) A.-F. Le Double, *Traité des variations du système musculaire chez l'Homme*, in-8°, Reinwald. Paris, 1897.

## Connexions du mylo-hyoïdien et du digastrique chez les Mammifères;

Par M. J. CHAINE.

---

Chez le plus grand nombre des Mammifères, les muscles mylo-hyoïdien et digastrique sont complètement séparés l'un de l'autre sur toute leur étendue; ce n'est qu'assez rarement qu'ils présentent des connexions entre eux. Les nombreuses dissections que j'ai faites sur les Mammifères m'ont permis non seulement d'ajouter un certain nombre de faits nouveaux à ceux qui avaient été signalés depuis longtemps déjà par différents auteurs, mais même encore de faire une étude à peu près complète des connexions qui existent entre ces deux muscles et que l'on peut, à mon avis, ranger en trois groupes différents.

Dans un premier groupe les deux muscles ne sont unis que par l'intermédiaire d'aponévroses; ce fait se présente chez les Insectivores (Hérisson, Taupe). J'ai constaté, en effet, que chez le Hérisson d'Europe (*Erinaceus europæus*, L.), l'aponévrose qui prolonge en arrière, jusqu'à l'os hyoïde, le feuillet ventral du mylo-hyoïdien, adhère fortement à la partie dorsale de l'aponévrose de recouvrement du muscle digastrique. Chez la Taupe commune (*Talpa europæa*, L.) l'adhérence entre ces deux mêmes aponévroses est beaucoup plus grande qu'elle ne l'est chez le Hérisson, il est même impossible, chez cet Insectivore, de les séparer l'une de l'autre.

Chez le plus grand nombre des Primates et chez des Rongeurs, les digastriques adhèrent aux mylo-hyoïdiens près de l'insertion hyoïdienne de ces derniers muscles. Le tendon médian du muscle digastrique des Primates que j'ai étudiés, Guenon Calitriche (*Callithrix personata*, Geof.), Saïmiri écureuil (*Chrysothrix sciurea*, L.), Cynocéphale tchakma (*Cynocephalus porcarius*, Schreb.), fournit par dédoublement sur sa face dorsale une expansion aponévrotique qui s'insère sur l'appareil hyoïdien. Cette formation aponévrotique rejoint sur la ligne

médiane une formation semblable provenant du tendon de l'autre digastrique; il en résulte la constitution d'une aponévrose qui en arrière forme une courbe à concavité postérieure. Sur la face ventrale de cette aponévrose s'insèrent quelques fibres du muscle mylo-hyoïdien.

J'ai également constaté que le digastrique de quelques Rongeurs, Surmulot (*Mus decumanus*, Pall.), Souris (*Mus musculus*, L.), Écureuil commun (*Sciurus vulgaris*, L.), Gerboise commune (*Dipus gerbosa*, Gme.), Campagnol des champs (*Arvicola arvalis*, Pall.), présente une disposition analogue à celle que je viens de décrire chez certains Primates. Le ventre postérieur du digastrique de ces êtres, en même temps qu'il se continue par le tendon médian, fournit une formation aponévrotique qui se dirige vers la ligne médiane pour s'unir à l'aponévrose triangulaire que forment les mylo-hyoïdiens. Les deux mylo-hyoïdiens sont réunis sur la ligne médiane par un raphé qui disparaît en avant, mais qui, au contraire, s'élargit beaucoup en arrière, de manière à former une surface aponévrotique triangulaire qui prend insertion sur le corps de l'hyoïde; c'est sur cette aponévrose que se terminent les expansions aponévrotiques des deux digastriques.

Enfin, dans un troisième groupe, l'union du mylo-hyoïdien et du digastrique est beaucoup plus intime, c'est le cas du Taureau (*Bos taurus*, L.), de la Gazelle dorcas (*Gazella dorcas*, Pall), du Mouton domestique (*Ovis aries*, L.).

Sur la face ventrale du mylo-hyoïdien du Taureau se trouve une lame musculaire de forme rectangulaire, large de quatre à cinq centimètres environ, formée par des fibres transversales, sans raphé médian. Les fibres musculaires de cette formation s'insèrent de chaque côté sur le prolongement tendineux que le tendon médian du digastrique envoie le long du bord interne du ventre antérieur de ce muscle. En avant, cette lame musculaire se prolonge par une aponévrose qui recouvre le mylo-hyoïdien sur une certaine longueur et qui se confond ensuite avec celle de ce muscle.

Chez la Gazelle dorcas, comme chez le Taureau, il existe

une formation musculaire qui double le mylo-hyoïdien et qui présente des rapports remarquables avec le muscle digastrique. Mais tandis que chez le Taureau cette lame musculaire est très peu large, elle s'étend chez la Gazelle dorcas jusqu'à la symphyse du maxillaire inférieur, elle est beaucoup plus épaisse que le mylo-hyoïdien et ses fibres ont une direction très différente de celles de ce dernier muscle. Les ventres antérieurs des digastriques recouvrent même en partie cette formation dont les fibres les plus postérieures s'insèrent sur les tendons médians des digastriques et sur les prolongements qu'ils fournissent. Chacun de ces tendons, en effet, forme une lame aponévrotique qui se dirige vers la ligne médiane, au niveau de laquelle elle se réunit à une formation semblable fournie par l'autre digastrique, constituant ainsi, par leur ensemble, une courbe à concavité postérieure. Près de la symphyse du menton, la lame musculaire que nous venons de décrire se termine sur une mince aponévrose qui s'insère sur le maxillaire inférieur, le long du rebord alvéolaire. Donc, en résumé, chez la Gazelle dorcas, cette formation musculaire s'insère en partie sur le maxillaire inférieur comme le fait un mylo-hyoïdien dont d'ailleurs elle a l'aspect; ce n'est qu'en arrière qu'elle se fixe sur les tendons des digastriques ou sur leur prolongement.

Le Mouton domestique présente une formation musculaire analogue à celles que nous venons de décrire, mais qui par ses caractères est intermédiaire entre celle du Taureau et celle de la Gazelle. Ici, les tendons des muscles digastriques ne formant pas, comme chez la Gazelle, une expansion aponévrotique, la lame musculaire présente dans sa partie postérieure le même aspect et les mêmes insertions que chez le Taureau; il existe, en effet, à ce niveau un faisceau de fibres transversales constituant un muscle, de forme rectangulaire, qui se fixe sur le digastrique. En avant, cette formation se continue par une couche musculaire à fibres obliques s'insérant sur la face interne des maxillaires inférieures; cette dernière partie

est donc identique à ce que nous avons décrit chez la Gazelle. Les deux portions de cette lame musculaire sont un peu séparées l'une de l'autre sur leurs parties latérales.

Les auteurs qui ont décrit ces couches musculaires chez le Taureau, le Mouton, etc., ont tous considéré ces formations comme faisant partie du digastrique. Je pense que c'est plutôt là un feuillet ventral, ou superficiel, du mylo-hyoïdien qui par suite, chez ces êtres, se trouverait ainsi formé par deux plans musculaires superposés. J'ai été conduit à admettre cette opinion par les remarques suivantes : chez les Insectivores le mylo-hyoïdien est constitué généralement (Hérisson, Taupe, etc.) par deux feuillets musculaires superposés, et de plus le feuillet superficiel du mylo-hyoïdien de ces êtres est absolument identique à la partie antérieure de la couche musculaire que je viens de décrire chez la Gazelle et le Mouton ; la partie postérieure de cette couche, il est vrai, ne présente pas les insertions normales d'un mylo-hyoïdien puisqu'elle se fixe sur les tendons médians des digastriques, mais, ici encore, certains faits militent en faveur de l'hypothèse que je soutiens. En anatomie humaine, en effet, des auteurs ont signalé des connexions entre le mylo-hyoïdien et les tendons du digastrique <sup>(1)</sup>. C'est ainsi que Hamy et Chudzinski ont signalé trois fois l'insertion du mylo-hyoïdien sur l'arcade fibreuse du digastrique, et que Mac-Whinnie, Horner et Macalister ont noté l'insertion du mylo-hyoïdien droit sur le tendon intermédiaire du digastrique.

---

**Sur la liquéfaction des mélanges gazeux :  
concentration des deux phases liquide et  
vapeur ;**

Par M. F. CAUBET.

Communication verbale.

---

(1) En anatomie humaine, il a été également signalé quelques autres connexions plus ou moins intimes entre ces deux muscles, le ventre antérieur du digastrique échangeant souvent de nombreux faisceaux musculaires avec le mylo-hyoïdien

## Sur quelques Sels complexes de l'Osmium;

Par M. L. WINTREBERT.

---

I. — Dans le courant de l'année dernière, M. M. Vèzes présentait à la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux (séance du 29 juin 1899) un nouveau dérivé salin de l'osmium, qu'il obtenait de la manière suivante : Dans un grand ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on porte à l'ébullition une dissolution de peroxyde  $\text{OsO}_4$  dans la potasse, et on l'additionne d'acide oxalique cristallisé. Il se dégage des quantités abondantes de gaz carbonique, dénotant une réduction du peroxyde par l'acide oxalique. Si l'on a employé assez de cet acide pour qu'après sa dissolution complète la liqueur rougisso nettement le tournesol, une décoloration partielle se produit ; du rouge brun foncé la teinte passe au jaune brun clair. On prolonge encore quelque temps l'ébullition, puis on abandonne au refroidissement et il se dépose de fines aiguilles prismatiques brunes agissant sur la lumière polarisée.

Dans cette réaction, l'emploi d'une quantité insuffisante d'acide oxalique fait apparaître dans la liqueur un composé intermédiaire, l'osmiate de potassium  $\text{OsO}_4\text{K}^2$ , reconnaissable à la couleur violette de la solution. On pouvait donc espérer retrouver le sel en prenant comme point de départ ce composé intermédiaire. L'expérience a confirmé cette supposition. Ajoutons en effet de l'acide oxalique, jusqu'à réaction acide, à une solution alcaline et concentrée d'osmiate de potassium : le liquide perd sa teinte carmin foncé, passe au jaune brun, et bientôt laisse déposer des aiguilles brunes, que l'analyse a démontré être identiques à celles obtenues par le premier procédé.

Le liquide obtenu à la fin de l'opération présente une réac-

parfois même ces deux formations pouvant être complètement soudées entre elles. Parmi les auteurs qui ont étudié ces anomalies, nous pouvons citer Casserius, Hallett, Lovegrove, Beaunis et Bouchard.

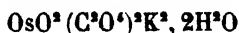
tion acide. Il est assez naturel d'admettre qu'il contient du bioxalate de potassium. M. Vèzes a donc essayé de supprimer tous les intermédiaires en faisant dissoudre le peroxyde  $\text{OsO}_4$  dans une solution chaude de bioxalate de potassium. Aucune réaction ne s'est d'abord manifestée. La liqueur a été abandonnée dans un flacon bouché à l'émeri. Trois mois après, sur le bioxalate de potassium qui s'était déposé au fond du flacon, s'étaient de beaux cristaux rouge brun, dont quelques-uns avaient des dimensions suffisantes pour rendre possibles des mesures goniométriques. De cette expérience, il est intéressant de retenir l'importance du temps nécessaire et de la rapprocher de ce fait que, dans le premier procédé, une ébullition prolongée fournit des rendements quatre et cinq fois plus considérables que ceux obtenus quand on arrête l'opération peu après la décoloration partielle de la liqueur.

II. — L'action de l'acide oxalique sur le peroxyde d'osmium dissous dans la soude, effectuée comme il a été dit plus haut, fournit un sel de sodium analogue au sel de potassium dont il vient d'être question; mais comme il est beaucoup plus soluble, ses cristaux n'apparaissent que lorsque l'on a fortement concentré la liqueur et séparé le bioxalate de sodium déposé tout d'abord.

Il a été possible aussi d'obtenir un sel d'argent correspondant en versant une solution d'azotate d'argent dans une solution du sel de potassium. On observe un léger changement de teinte, la liqueur brune passant au brun verdâtre, et il se dépose des houppes cristallines, dont les aiguilles, brun verdâtre par réflexion, paraissent jaunes par transparence. Malheureusement, le sel ainsi obtenu semble assez peu stable: il arrive souvent que la liqueur, claire au moment du mélange des deux solutions, se trouble au bout de peu d'instants en émettant l'odeur du peroxyde, et qu'elle abandonne une boue noire, formée d'acide osmique et d'oxalate d'argent. A l'état cristallin et sec, le même sel subit à la longue une décomposition ana-

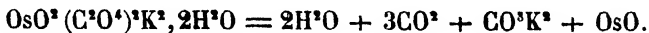
logue, qui paraît se produire même à l'abri de la lumière.

III. — L'analyse de ces composés donne lieu à de nombreuses difficultés, notamment en ce qui concerne le dosage direct de l'osmium, à cause de l'extrême oxydabilité de ce métal. Néanmoins, l'analyse plusieurs fois répétée du sel de potassium a conduit à des résultats suffisamment concordants pour permettre d'attribuer à ce sel la formule

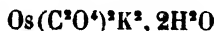


d'un osmyloxalate de potassium hydraté. L'existence des deux atomes d'oxygène, par lesquels cette formule diffère de celle provisoirement adoptée au début de ces recherches, se trouve établie, en dehors des données analytiques proprement dites, par un certain nombre de faits positifs dont nous allons citer ici les principaux.

Si l'on chauffe progressivement, dans le vide, un échantillon de ce sel, de manière à le porter jusqu'au rouge sombre, on observe qu'il se dégage uniquement, avec de la vapeur d'eau, du gaz carbonique, dans la proportion de trois molécules par molécule du sel; il reste comme résidu un mélange de carbonate de potassium et de protoxyde d'osmium, comme on le vérifie en réduisant ce résidu dans l'hydrogène. Ces résultats s'expliquent aisément par l'équation



Ils sont au contraire incompatibles avec la formule précédemment admise

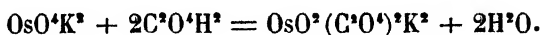


d'après laquelle le gaz dégagé devrait contenir une notable proportion d'oxyde de carbone.

En outre, la formation du même sel par l'action de l'acide oxalique sur l'osmiate de potassium, réaction qui a été signa-

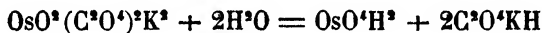


lée plus haut comme constituant un mode nouveau de préparation de ce sel, s'effectue sans dégagement gazeux d'aucune sorte : il en résulte que l'osmylooxalate de potassium est, comme l'osmiate, un dérivé de l'osmium hexavalent, ce qui justifie la formule adoptée plus haut. On a, en effet :



L'ancienne formule exigeait au contraire une réduction de l'osmiate et, par suite, un dégagement de gaz carbonique.

On arrive à la même conclusion si l'on étudie l'action de l'eau sur l'osmylooxalate ; sa solution subit au bout de peu de temps une décomposition partielle manifestée par un dépôt noir d'acide osmique, et qui n'est accompagnée d'aucun dégagement gazeux. L'équation

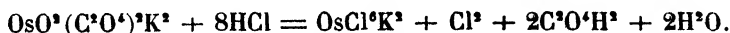


exprime ce mode de dédoublement, que l'ancienne formule ne saurait expliquer. La présence dans la liqueur d'une petite quantité d'acide oxalique ou d'un oxalate alcalin empêche d'ailleurs cette décomposition, et permet de faire recristalliser le sel sans altération.

IV. — Parmi les réactions dont est susceptible l'osmylooxalate de potassium et dont nous poursuivons l'étude, il est intéressant d'en citer dès à présent quelques-unes dans lesquelles ce sel, dérivé de l'osmium hexavalent, est ramené à l'état de sels dérivés de l'osmium quadrivalent.

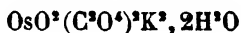
Mettons des cristaux d'osmylooxalate au contact d'un excès d'acide chlorhydrique concentré, et portons le mélange à l'ébullition : le liquide se trouble, dégage des quantités abondantes de chlore, puis finit par redevenir limpide en prenant une couleur jaune clair. Par refroidissement, il abandonne des octaèdres réguliers rouge foncé de chloroosmiate de potassium. Le

dégagement de chlore qui accompagne cette transformation montre que l'osmylooxalate correspond à un degré d'oxydation plus élevé que celui du chloroosmiate; le dosage du chlore ainsi dégagé montre qu'une molécule de sel fournit une molécule de chlore, ce qui correspond à l'équation



L'acide bromhydrique donne lieu à une réaction analogue et fournit de même le bromoosmiate  $\text{OsBr}^{\text{IV}}\text{K}^{\text{I}}$  avec mise en liberté de deux atomes de brome. L'acide iodhydrique donne dans les mêmes conditions une réaction plus complexe, sur laquelle nous nous proposons de revenir.

Ces réactions, dont le rendement est presque quantitatif, constituent un moyen commode pour passer du peroxyde d'osmium au chloroosmiate ou au bromoosmiate de potassium. En outre, on voit qu'elles permettent de mesurer le degré d'oxydation de l'osmylooxalate par rapport à celui du chloroosmiate et, par suite, qu'elles confirment la formule



adoptée pour ce sel. Les osmylooxalates sont ainsi des composés analogues aux sels d'osmyldiammonium, notamment au chlorure



dont la constitution a été élucidée, en 1881, par Wolcott Gibbs (*Amer. Chem. Journ.*, t. III, p. 223), et à l'osmysulfite de sodium



décrit l'an dernier par Rosenheim et Sasserath (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. XXI, p. 124, août 1899).

## **Sur la production de glycérine par le ferment mannitique ;**

Par MM. GAYON et DUBOURG.

---

MM. Gayon et Dubourg annoncent qu'ils ont obtenu de la glycérine dans les fermentations déjà étudiées des sucres par le ferment mannitique, et que la proportion de ce corps varie en raison inverse de l'activité du microbe.

## **Un remède préventif contre la maladie mannitique des vins ;**

Par M. le Dr CARLES.

---

En 1891, M. Carles indiqua le premier que la mannite existe parfois en abondance dans certains vins de l'Algérie. Ce fait reçut au début plusieurs interprétations, mais on reconnut vite qu'il était la conséquence d'une fermentation vicieuse et que ce vice coïncidait avec une surélévation de température à la cuve.

Pendant ce temps, M. Blarez trouvait aussi une quantité notable de mannite dans quelques vins de la Gironde purs, et d'autres chimistes dénonçaient le même fait dans d'autres pays. Tous ces vins avaient des allures malades.

Au même moment, M. Carles démontrait<sup>(1)</sup> que lorsqu'on soumet un fruit sucré et très peu acide, un fruit surmûri, tel que la figue sèche, à la fermentation, ce fruit donnait toujours de la mannite ; mais que la dose de cette mannite diminuait d'autant plus qu'on ajoutait dans le moût davantage d'acide tartrique, acide favori du ferment alcoolique<sup>(2)</sup>. Bien mieux,

(1) *Feuille vinicole de la Gironde et Moniteur vinicole de Paris*, juillet 1893.

(2) L'acide tartrique, au dire de M. Carles, est un véritable régularisateur de la fermentation normale.

cette même mannite ne se produisait plus dès que l'acidité du milieu atteignait 6 grammes environ par litre, exprimés en acide sulfurique, ou 10 grammes exprimés en acide tartique. Quant à l'acidité du vin, elle était d'autant moindre, dans une certaine mesure, que l'acidité première du moût était plus élevée.

L'année suivante, en 1894, MM. Gayon et Dubourg découvraient le microbe spécial producteur de la mannite, et en le cultivant dans un bouillon artificiel, ils constataient que les acides déterminaient dans la pullulation de ce microbe une gêne telle qu'il ne se produisait plus de mannite dès que l'acidité du milieu sucré atteignait de 6 à 7 grammes exprimés en acide sulfurique.

Notons au passage que c'est là le degré d'acidité normal des moûts rouges girondins. Néanmoins, les deux observations relatives à l'acidité et indiquées par M. Carles, d'un côté, et MM. Gayon et Dubourg, de l'autre, passèrent longtemps inaperçues malgré leur concordance et leurs conséquences pratiques. On savait qu'une chaleur anormale à la cuve était un des facteurs notoirement favorables à la fermentation mannitique et l'on s'attacha uniquement à l'empêcher de se produire. C'était assurément de la sagesse.

Cependant, comme dans les contrées chaudes les vendanges sont toujours précoces et qu'alors la réfrigération des moûts est quelquefois impraticable; comme, d'autre part, ces moyens sont insuffisants pour empêcher la maladie mannitique dans les moûts de raisins surmûris par le soleil ou un coup de sirocco, M. Carles a recherché si, par la seule acidulation des moûts, on n'arriverait pas à des résultats similaires, même en cuve surchauffée.

Dans ce but, en octobre dernier, il a ajouté à un lot de raisins noirs un dixième environ de raisins blancs atteints de botrytis, porteurs habituels du ferment mannitique; il a foulé et pressé. A l'aide de carbonate de potasse, l'acidité du jus a été saturée, et le tout, jus et marc, a été divisé également en

six flacons pareils. Dans chacun d'eux, il a délayé les proportions d'acide tartrique indiquées plus bas. Puis le groupe entier a été porté à une étuve bien réglée à 38-39°. Au bout de cinq jours, la fermentation était achevée; on a laissé refroidir, on a décanté, exposé au froid et, quelques semaines après, on a procédé à l'analyse.

Numéros des vins.....	1	2	3	4	5	6
Grammes d'acide tartrique ajoutés par litre de moût neutralisé....	2	4	6	8	10	12
Acidité correspondante en a. $\text{SO}^4\text{H}^2$ .....	1.30	2.60	3.91	5.20	6.50	7.80
Alcool à l'ébullioscope degré....	7.90	7.80	7.90	8.25	8.50	8.40
Extrait sec à 100° (brut).....	28.00	26.50	24.25	19.00	18.25	19.50
Sucre réducteur.....	1.66	1.61	1.58	traces	traces	0.00
Tartre cristallisable.....	1.50	1.90	2.10	2.00	2.15	3.05
Acidité totale en a. $\text{SO}^4\text{H}^2$ .....	3.25	4.41	4.19	4.11	3.10	3.57
Acidité volatile en a. $\text{SO}^4\text{H}^2$ .....	2.20	3.27	2.54	1.95	0.90	1.00
Couleur du vin.....	cassée	tr. cassée	peu cassée	belle	belle	belle
Mannite (environ).....	10.00	8.50	6.00	0.50	0.00	0.00

## CONCLUSIONS

Ce tableau nous enseigne que lorsque la fermentation du raisin se produit en milieu surchauffé, c'est-à-dire à 38-39° :

1° Il se produit, comme à 20-25°, une quantité de mannite d'autant plus élevée que l'acidité initiale du moût était inférieure à 10 grammes, traduite en acide tartrique;

2° Qu'à ce degré d'acidité (10 grammes) et au-dessus, les moûts ne produisent plus de mannite, mais fournissent le degré alcoolique le plus fort;

3° Que le degré d'acidité totale du vin est d'autant plus faible que l'acidité initiale du moût était encore voisine de 10°, exprimés en acide tartrique; ce qui prouve bien que l'addition d'acide tartrique aux moûts ne produit pas des vins verts;

4° Que le degré d'acidité volatile du vin est en rapport étroit avec celui de la mannite;

5° Que l'exagération d'acidité volatile est toujours préjudi-

ciable à la dégustation, à la conservation et à la beauté de la couleur du vin ;

6° Que la présence de la mannite soustrait les vins aux règles du rapport alcool-extrait et alcool-acide et permet le vinage ;

7° Que l'acide tartrique ajouté se retrouve dans les marcs, le tartre ou les lies, sous la forme de bitartrate de potasse susceptible de compenser par sa valeur une bonne part du prix de l'acide tartrique.

---

Bordeaux. — Imp. G. GOUNOUILHOU. rue Guiraud, 11.

---

**PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES**  
**DE LA SOCIÉTÉ DES**  
**SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES**  
**DE BORDEAUX**





PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES  
DE LA SOCIÉTÉ  
**DES SCIENCES**

PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

Année 1900-1901

PARIS

GAUTHIER-VILLARS & FILS

IMPRIMEURS-LIBRAIRES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU  
DES LONGITUDES, SUCCESSIONS DE MALLET-BACHELIER

Quai des Augustins, 55

A BORDEAUX

CHEZ FERET & FILS, LIBRAIRES

15, cours de l'Intendance, 15

---

1901



# LISTE

DES

## PRÉSIDENTS ET VICE-PRÉSIDENTS DE LA SOCIÉTÉ

DE 1853 A 1901

---

ANNÉE	PRÉSIDENT	VICE-PRÉSIDENT
1853-1854	BAZIN	DELBOS
1854-1855	BAZIN	»
1855-1856	BAZIN	»
1856-1857	ORÉ	»
1857-1858	BAUDRIMONT	»
1858-1859	BAZIN	»
1859-1860	BAUDRIMONT	»
1860-1861	ABRIA	»
1861-1862	LESPIAULT	ORÉ
1862-1863	BAUDRIMONT	ROYER
1863-1864	ORÉ	AZAM
1864-1865	AZAM	ROYER
1865-1866	ROYER	H. GINTRAC
1866-1867	H. GINTRAC	O. DE LACOLONGE
1867-1868	O. DE LACOLONGE	GLOTIN
1868-1869	GLOTIN	JEANNEL
1869-1870	LINDER	DELFORTERIE
1870-1871	LINDER	DELFORTERIE
1871-1872	DELFORTERIE	ABRIA
1872-1873	ABRIA	RATHEAU
1873-1874	BAUDRIMONT	SERRÉ-GUINO
1874-1875	SERRÉ-GUINO	BAYSSELLANCE
1875-1876	BAYSSELLANCE	LOQUIN

ANNÉE	PRÉSIDENT	VICE-PRÉSIDENT
1876-1877	LOQUIN	HAUTREUX
1877-1878	HAUTREUX	E. BOUTAN
1878-1879	E. BOUTAN	MICÉ
1879-1880	DUPUY	MILLARDET
1880-1881	MILLARDET	DE LAGRANVAL
1881-1882	DE LAGRANVAL	G. RAYET
1882-1883	G. RAYET	FOURNET
1883-1884	G. RAYET	FOURNET
1884-1885	G. RAYET	FOURNET
1885-1886	G. RAYET	BOUCHARD
1886-1887	G. RAYET	BOUCHARD
1887-1888	G. RAYET	AZAM
1888-1889	G. RAYET	TANNERY
1889-1890	TANNERY	GAYON
1890-1891	AZAM	GAYON
1891-1892	DUPUY	GAYON
1892-1893	DROGUET	BLAREZ
1893-1894	BAYSSELLANCE	BLAREZ
1894-1895	BLAREZ	HAUTREUX
1895-1896	DE LAGRANVAL	HAUTREUX
1896-1897	DURÉNE	BOULOUGH
1897-1898	BOULOUGH	STROHL
1898-1899	STROHL	RENOUS
1899-1900	RENOUS	SARRAN
1900-1901	SARRAN	BARTHE

# LISTE DES MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ

*Pendant l'année 1900-1901.*

## COMPOSITION DU BUREAU POUR L'ANNÉE 1900-1901.

MM. SARRAN, <i>Président.</i>	
BARTHE, <i>Vice-Président.</i>	
GAYON, O. ✱, <i>Secrétaire général.</i>	
RICHARD, )	<i>Secrétaires adjoints.</i>
HUGOT, )	
PRÉVOST, <i>Archiviste.</i>	
DE SAINT-MARTIN, <i>Archiviste adjoint.</i>	
CHEVALLIER, <i>Trésorier.</i>	
GAYON, O. ✱,	} <i>Membres du Conseil.</i>
MILLARDET, ✱,	
FIGUIER, ✱,	
PÉREZ, ✱,	
BAYSELLANCE, O. ✱,	
RENOUS,	
DE LAGRANVAL, ✱,	
BOULOUGH,	
LESPIAULT, O. ✱.	
STROHL, ✱,	
BLAREZ,	
DROGUET, ✱,	

## MEMBRES TITULAIRES <sup>(1)</sup>.

- MM. ARRIVAUT, préparateur à la Faculté des Sciences.  
\*ASTOR, professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.  
AVRIL, ✱, ingénieur de la Compagnie du Gaz.  
BARBARIN, professeur au Lycée.  
BARCKHAUSEN, O. ✱, professeur à la Faculté de Droit.  
BARTHE, professeur à la Faculté de Médecine.  
BAYSELLANCE, O. ✱, ingénieur des Constructions navales en retraite, ancien maire de Bordeaux.  
BERGONIÉ, ✱, professeur à la Faculté de Médecine.  
BICHON, licencié ès sciences.  
BLAREZ, professeur à la Faculté de Médecine.  
BOULOUGH, professeur au Lycée.  
BOUVIER, préparateur à la Faculté des Sciences.  
BOYER, préparateur à la Faculté des Sciences.

(1) Les membres dont le nom est précédé d'un astérisque sont membres à vie.

MM. CARLES, agrégé à la Faculté de Médecine.

CARMIGNAC-DESCOMBES, ✱, ingénieur, percepteur à Bordeaux.

CAUBET, chef de travaux à la Faculté des Sciences.

CHADU, professeur au Lycée.

CHAIINE, préparateur à la Faculté des Sciences.

CHAPON, directeur des imprimeries de *La Gironde*.

CHENEVIER, chimiste en chef au chemin de fer du Midi.

CHEVALLIER, préparateur à la Faculté des Sciences.

CHEVASTELON, professeur à la Faculté des Sciences de Clermont.

CHIPART, ingénieur des Mines.

COLOT, licencié ès sciences, professeur de Mathématiques.

COULON (l'abbé), licencié ès sciences.

COUSIN, professeur à la Faculté des Sciences.

DENIGÈS, professeur à la Faculté de Médecine.

DEVAUX, professeur à la Faculté des Sciences.

DOUBLET, astronome à l'Observatoire.

DROGUET, ✱, directeur des postes et télégraphes en retraite.

DUBOURG, professeur à la Faculté des Sciences.

DUHEM, professeur à la Faculté des Sciences.

DUPOUY, professeur agrégé à la Faculté de Médecine.

DURÈGNE, ingénieur des Télégraphes.

ELLIE, ingénieur civil.

FALLOT, professeur à la Faculté des Sciences.

FAURIE, ingénieur civil.

FÉRAUD, professeur à la Faculté des Sciences.

FIGUIER, ✱, professeur à la Faculté de Médecine.

GADEA, négociant.

GARD, préparateur à la Faculté des Sciences.

GAULNE (DE), propriétaire.

\*GAYON, O. ✱, correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences, chimiste en chef à la Douane.

GENDRON, électricien.

GOGUEL, professeur à la Faculté des Sciences.

GOUTTES, inspecteur divisionnaire du travail à Bordeaux.

GOSSART, professeur à la Faculté des Sciences.

GRUVEL, professeur à la Faculté des Sciences.

HADAMARD, professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

HAUTREUX, ✱, lieutenant de vaisseau, directeur des mouvements du port en retraite.

HUGOT, chef de travaux à la Faculté des Sciences.

ISSALY (l'abbé), licencié ès sciences mathématiques.

JOLYET, professeur à la Faculté de Médecine.

JOUET, propriétaire.

JOUGUET, professeur à l'École des Mines de Saint-Étienne.

KOWALSKI, professeur de Mathématiques.

KUNSTLER, professeur à la Faculté des Sciences.

LABATUT, préparateur à la Faculté des Sciences.

LABORDE, sous-directeur de la Station agronomique.

LACROIX, professeur de Mathématiques en retraite.

LAGACHE, ingénieur des Arts et Manufactures.

**MM. LAGRANDEVAL (DE), \***, professeur honoraire de Mathématiques spéciales au Lycée.

**LANDE, O. \***, agrégé à la Faculté de Médecine, médecin adjoint des hôpitaux.

**LESSERRE**, chimiste des Douanes.

**LENOBLE**, maître de conférences à la Faculté des Sciences de Lille.

**\*LESPICULT, O. \***, doyen honoraire de la Faculté des Sciences.

**LOISELEUR**, professeur au Lycée.

**MARCHIS**, professeur à la Faculté des Sciences.

**MICÉ, O. \***, recteur honoraire.

**MILLARDET, \***, correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences.

**MONNET**, maître de conférences à la Faculté libre des Sciences de Lille.

**MOREAU**, ingénieur agronome.

**MORISOT**, préparateur à la Faculté des Sciences.

**NABIAS (DE)**, doyen de la Faculté de Médecine.

**PACHON**, professeur agrégé à la Faculté de Médecine.

**PALMADE**, professeur au Lycée de Montpellier.

**PÉLABON**, professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

**PÉREZ, \***, professeur à la Faculté des Sciences.

**PICART**, professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

**PIETTRE**, professeur au Lycée de Cahors.

**PIONCHON**, professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.

**PITARD**, chef des travaux à la Faculté des Sciences.

**PRÉVOST**, ingénieur civil des Mines.

**RAGAIN**, licencié ès sciences, professeur honoraire.

**RAYET (G.), O. \***, correspondant de l'Institut, directeur de l'Observatoire de Bordeaux.

**RENOUS**, ingénieur civil.

**RÉSAL**, directeur de la Compagnie des Tramways et Omnibus.

**RICHARD**, agrégé de l'Université, chef des travaux chimiques à la Faculté des Sciences.

**RIVIÈRE**, docteur-médecin.

**ROCH**, chimiste.

**RODBERG**, ingénieur-directeur de la Compagnie du Gaz.

**RODIER**, professeur au Lycée.

**ROZIER**, professeur de Mathématiques.

**SAINT-MARTIN (DE)**, propriétaire.

**SANSON**, professeur au Lycée.

**SARRAN**, professeur au Lycée.

**SAUREL**, professeur au Collège de New-York (city).

**SOULARD**, pharmacien des Hôpitaux.

**STROHL, \***, ingénieur en chef du service maritime.

**TANNENBERG (DE)**, professeur à la Faculté des Sciences.

**\*TANNERY (P.), O. \***, ingénieur des Manufactures de l'État, à Paris.

**TURPAIN**, professeur à la Faculté des Sciences de Poitiers.

**VALLANDÉ (DE)**, docteur-médecin à La Couronne (Charente).

**VÈNE**, ingénieur civil.

**VÈZES**, professeur à la Faculté des Sciences.

**VIGOUROUX**, professeur à la Faculté des Sciences.

**WINTREBERT (l'abbé)**, professeur au Grand-Séminaire.



## MEMBRES HONORAIRES

- MM. DARBOUX (G.), C. ✱, membre de l'Institut, doyen de la Faculté des Sciences de Paris.  
DE TILLY, major d'Artillerie, directeur de l'Arsenal d'Anvers.  
FORTY (Angelo), ancien professeur de Mathématiques au Lycée Royal de Pise.  
FRENET, ✱, professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Lyon, à Périgueux.  
KOWALSKI, directeur de l'Observatoire de l'Université impériale de Kazan (Russie).  
LINDER, O. ✱, inspecteur général des Mines, à Paris.  
RUBINI (R.), professeur à l'Université Royale de Naples.

## MEMBRES CORRESPONDANTS

- MM. ANDREEFF, professeur à l'Université de Kharkof.  
ARDISONE, professeur de Botanique à l'École Royale d'Angleterre de Milan  
ARIÈS, capitaine du Génie.  
BJERKNES, professeur à l'Université de Christiania.  
CERTZU (Max.), professeur au Gymnase de Thorn.  
DILLNER (G.), professeur à l'Université d'Upsal.  
ÉLIE, professeur au collège d'Abbeville.  
ERNST (A.), professeur d'Histoire naturelle à l'Université de Caracas.  
GAUTHIER-VILLARS, O. ✱, ancien élève de l'École Polytechnique, libraire-éditeur, à Paris.  
GOMES TEIXEIRA (F.), professeur de l'Université de Coïmbre.  
GRAINDORGE, professeur à l'École des Mines, à Liège.  
GÜNTHER (Dr. Sig.), professeur au Gymnase d'Ansbach.  
HAILLECOURT, inspecteur d'Académie en retraite, à Périgueux.  
HAYDEN, géologue du Gouvernement des États-Unis.  
IMCHENETSKY, membre de l'Académie Impériale de Saint-Petersbourg.  
LAISANT, ✱, ancien officier du Génie, député de la Loire-Inférieure.  
MUELLER (baron Ferd. von), membre de la Société Royale de Londres, directeur du Jardin Botanique de Melbourne (Australie).  
PEAUCELLIER, O. ✱, général du génie.  
PICART, professeur de Botanique en retraite, à Marmande (Lot-et-Garonne).  
PONSOT (M<sup>me</sup>), propriétaire aux Annereaux, près Libourne.  
ROIG Y TORRES (D. Rafael), naturaliste à Barcelone, directeur de la *Crónica Científica*.  
ROUX, ✱, docteur en Médecine, à Paris.  
TRÉVISAN DE SAINT-LÉON (comte DE), à Milan.  
WEYR (Éd.), professeur à l'Université de Prague.

# PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

DE LA SOCIÉTÉ

## DES SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

*Séance du 6 décembre 1900*

PRÉSIDENTE DE M. RENOUS

M. Renous, au début de la séance, prononce l'allocution suivante :

MESSIEURS,

En ouvrant cette séance, sous l'impression de la plus vive et sincère émotion, je suis certain d'être l'interprète de tous les membres de la Société en adressant notre première pensée à la famille de M. Brunel, notre regretté Secrétaire général, et en lui offrant le témoignage de notre respectueuse et vivante sympathie.

Nous étions loin de penser, au moment de la séparation des vacances, alors qu'il remplissait notre dernière séance de vie et d'entrain, que nous aurions la douleur de trouver sa place vide à la rentrée.

Tous ceux qui suivent les travaux de notre Société savent le rôle important que M. Brunel y jouait. Il en était bien l'âme, ne ménageant rien pour entretenir et développer ses relations et s'occupant en même temps des moindres détails de son fonctionnement. C'était là une tâche absorbante et complexe que son autorité comme savant et la sympathie qu'il inspirait à tous comme homme, lui permettaient de remplir d'une façon tout à fait remarquable.

Dans nos séances, qui ont par excellence un caractère d'intimité, nous avons été à même d'apprécier particulièrement les qualités de cette nature bonne et dévouée. Par sa bienveillance, il cherchait toujours l'occasion d'avoir vis-à-vis de chacun une attention délicate.

Modeste à l'excès, il céda toujours le pas aux jeunes et son nom ne paraissait sur les ordres du jour de nos séances que pour combler par l'exposé d'un travail personnel de haute valeur le vide créé par une défection du dernier moment.

Les services de toutes sortes qu'il a rendus à la Société, lui assurent sa reconnaissance, et son souvenir restera pour elle associé à celui de ses meilleurs et de ses plus dévoués collaborateurs.

Et puisque nous comptons les vides que la mort a faits parmi nous, nous ne pouvons nous empêcher de penser que, tout récemment encore, notre collègue M. Malus a été emporté en pleine vigueur intellectuelle et physique, dans des circonstances non moins tragiques.

Nous avons pu juger de la valeur et de l'importance des travaux qu'il poursuivait par l'exposé si intéressant qu'il en avait fait à notre Société; ils nous dévoilaient leur auteur comme un laborieux modeste et honnête par-dessus tout.

Ceux qui ont eu le privilège de le fréquenter, conserveront le souvenir de sa droiture, de l'élévation de son caractère et de la délicatesse de son cœur. Il avait, du reste, de quoi tenir, et son vieux père qui a laissé dans l'Université un nom si respecté, disait, après la mort de son fils, que la seule atténuation à sa douleur était d'en avoir fait véritablement « un homme ».

Vous m'excuserez si, en terminant, j'adresse un hommage personnel à la mémoire de nos collègues disparus. Je remplis un devoir de reconnaissance et d'amitié, car c'est en grande partie à M. Brunel que je dois l'honneur d'occuper aujourd'hui cette place, et c'est à nos réunions que j'ai connu M. Malus, dont j'étais devenu l'ami.

Le vote sur le renouvellement du Bureau pour l'année 1900-1901 fournit les résultats suivants :

<i>Président</i> .....	M. SARRAN
<i>Vice-Président</i> .....	M. BARTHE
<i>Secrétaire général</i> .....	M. GAYON
<i>Archiviste</i> .....	M. PRÉVOST
<i>Archiviste adjoint</i> .....	M. SAINT-MARTIN
<i>Trésorier</i> .....	M. CHEVALLIER
<i>Secrétaires adjoints</i> .....	MM. HUGOT et RICHARD

M. Duhem dépose sur le bureau de la Société un mémoire posthume de M. Brunel :

**Sur les deux systèmes de triades de 13 éléments.**

La Société décide l'impression de ce travail au commencement de la nouvelle série de ses Mémoires.

*Séance du 20 décembre 1900*

PRÉSIDENTE DE M. SARRAN

M. Guimaraès, secrétaire de l'Académie de Lisbonne, est élu membre correspondant étranger.

M. Résal, ingénieur, présenté par MM. Strohl et Goguel, est élu membre titulaire.

**Du rôle des petites oscillations de température  
dans la production des modifications perma-  
nentes des corps solides;**

Par M. H. CHEVALLIER.

Cette communication fait partie d'un travail qui sera inséré *in extenso* dans les Mémoires de la Société.

*Séance du 10 janvier 1901*

PRÉSIDENTE DE M. SARRAN

M. Barbarin, professeur au Lycée de Bordeaux, présenté par MM. de Lagrandval et Lacroix, est élu membre titulaire.

## Note sur la Carte géologique du Portugal de MM. Delgado et Choffat;

Par M. E. FALLOT.

M. E. FALLOT adresse à la Société, au nom des auteurs, la Carte géologique du Portugal par MM. Delgado et Choffat, et un Aperçu sur la géologie du même pays par ce dernier. Il fait suivre cette présentation des considérations suivantes.

La carte géologique du Portugal au  $\frac{1}{800,000}$  en deux feuilles a été dressée d'après la nomenclature et l'échelle de couleurs adoptées par les Congrès géologiques internationaux pour la carte géologique de l'Europe, actuellement en cours de publication. C'est un travail des plus remarquables, qui fait le plus grand honneur aux deux savants qui y ont attaché leur nom et qui y ont consacré la plus grande partie de leur vie scientifique.

Dans le mémoire qu'il vient de faire paraître, M. Choffat, après un court aperçu historique sur la géologie du Portugal, donne une idée des régions naturelles de ce pays.

Il considère que les traits fondamentaux de la géotectonique du Portugal sont au nombre de cinq. Ils comprennent : 1° à l'O. le massif de terrains anciens qui continuent la Meseta espagnole ; 2° à l'E. une bordure de terrains mésozoïques (secondaires) et cénozoïques (tertiaires), qui va des environs d'Aveiro jusqu'en Algarve ; 3° une bordure méridionale de même nature le long du littoral de l'Algarve ; 4° une grande surface de terrains cénozoïques qui comprend les régions inférieures des bassins du Tage et du Sado et qui, coupant en deux la bande mésozoïque occidentale, couvre une partie de l'aire paléozoïque ; 5° les roches granitiques qui forment les îles Berlengas et Farilhões, prouve que le massif ancien s'étendait jadis beaucoup plus à l'O. et qu'il a été coupé du N. au S. par un fossé, dans lequel les mers mésozoïques ont formé leurs dépôts.

L'auteur passe ensuite en revue les systèmes de montagnes qui constituent le relief actuel du Portugal et insiste sur ce fait que la Meseta, qui de l'avis général formait un continent dès la fin des temps paléozoïques, a pris part aux plissements de l'ère tertiaire.

Ces préliminaires établis, M. Choffat décrit d'abord le massif ancien avec ses schistes cristallins et paléozoïques et les roches éruptives qui les traversent ou sont en contact avec eux : granite, foyaïte, diorite, gabbro, etc.; les gîtes minéraux se trouvent dans cet ensemble de formations.

Il arrive ensuite à l'étude des bordures mésozoïques et des terrains cénozoïques et décrit successivement : le Triasique auquel il joint l'Infra-Lias et dont l'ensemble constitue le grès de Silves, puissante assise de 400-500 mètres d'épaisseur dans la région de Coïmbre; le Lias; le Jurassique moyen, formé du Bajocien, du Bathonien et du Callovien; puis le Jurassique supérieur, dont les dépôts de charriage indiquent des conditions géographiques très différentes des précédentes et qui présente deux divisions : le Lusitanien et le Néo-Jurassique.

Vient ensuite le Crétacique avec quatre divisions : le Crétacique inférieur (Néocomien et Barrémien), le Crétacique moyen (comprenant à peu près l'Albien et le Cénomanien), le Turonien, enfin le Sénonien, qui va jusqu'aux assises les plus supérieures du système crétacique.

Au Cénozoïque se rapportent : la nappe basaltique, surtout développée dans les environs de Lisbonne, puis les étages oligocène et miocène avec leurs faciès marin et limnal, les dépôts arénacés du Pliocène et du Quaternaire, si difficiles à séparer l'un de l'autre, comme aussi ces derniers des formations modernes (alluvions, dunes).

L'auteur n'oublie pas certains dépôts spéciaux, comme les Kjökkenmøddings des environs de Mugem et les traces glaciaires de la Sierra d'Estrella et de la vallée du Mondego, en amont de Coïmbre.

Un aperçu paléontologique très court termine la partie purement géologique de ce mémoire.

La dernière partie comprend surtout un chapitre sur la relation entre la population et le sol, ou mieux sur l'influence des conditions géologiques sur la répartition de la population : c'est un essai très intéressant, et qu'il serait à souhaiter de voir répéter dans d'autres pays. M. Choffat arrive à la conclusion que cette influence est au moins aussi grande que celle du climat.

Une petite carte au  $\frac{1}{2,000,000}$  et une planche de profils très bien choisis accompagnent l'ouvrage. Outre les couleurs qui indiquent l'âge géologique des assises, ces profils offrent un figuré qui représente la nature lithologique de chacune d'elles, idée très heureuse qui permet de se rendre compte d'un seul coup d'œil des ressources

industrielles et surtout agricoles que chacune de ces assises peut fournir; c'est, du reste, cette dernière considération qui domine dans la rédaction du mémoire si utile et si intéressant de M. Choffat.

*Séance du 24 janvier 1901*

PRÉSIDENCE DE M. SARRAN

## **Sur l'élimination et la recherche toxicologique de l'acide cacodylique;**

Par MM. L. BARTHE et R. PÉRY.

Au point de vue médico-légal, la recherche et l'élimination de l'acide cacodylique  $\text{AsO}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ , très employé aujourd'hui en médecine, constituent une question fort importante. Cet acide est très stable; d'après Beilstein<sup>(1)</sup>, il n'est pas décomposé par l'acide fumant, l'eau régale, la solution aqueuse d'acide chromique, ni même par le permanganate de potasse. Dans ces conditions, les méthodes classiques de destruction de la matière organique sont insuffisantes; aussi, MM. H. Imbert et Badel, qui ont étudié des premiers l'élimination du cacodylate de soude par les urines, après avoir reconnu que le procédé de M. A. Gautier ne donnait pas toute satisfaction, ont-ils proposé une addition à cette méthode. Quand l'acide azotique, en fin d'opération, a détruit la presque totalité de la matière organique, ces auteurs neutralisent par de la potasse et calcinent le résidu desséché avec du nitrate de potasse et de la potasse. On chasse l'acide azotique en chauffant avec l'acide sulfurique. La masse, redissoute dans une quantité suffisante d'eau, est alors introduite dans l'appareil de Marsh. Avec cette méthode, MM. H. Imbert et Badel ont trouvé qu'après ingestion de cacodylate de soude, l'arsenic apparaît dès la première émission d'urine et s'élimine pendant près d'un mois.

Les expériences que nous avons exécutées depuis près d'un an, nous ont montré que la méthode de M. A. Gautier, aussi bien que l'addition

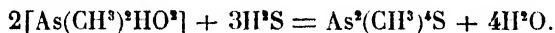
(1) Beilstein, *Handbuch der organisch. Chem.*, 1893, t. I, p. 1511.

proposée par MM. Imbert et Badel, sont impuissantes à détruire la molécule cacodylique. Nous avons mis à profit l'oxydation produite par le mélange suivant : azotate de potasse, 4; carbonate de potasse et carbonate de soude, 3. Quelle que soit la façon dont ait été conduite l'oxydation, l'acide cacodylique a échappé à une destruction complète, et nous avons constaté des pertes. Il nous a donc été impossible d'arriver à l'oxydation totale de l'arsenic cacodylique au moyen des méthodes précédemment indiquées. Les phénomènes que nous avons remarqués pendant ces essais sont des plus intéressants.

Quels que soient les organes traités, renfermant de l'acide cacodylique (cheveux, urines, foie), quand la dose d'acide cacodylique arrive à être de 0 gr. 001 ou moins, on a obtenu, avec la méthode de Gautier, un anneau et *on a toujours senti une odeur infecte, cacodylique*, à l'extrémité de l'appareil de Marsh.

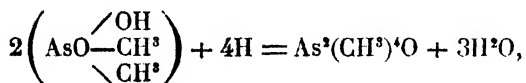
La méthode de Gautier, avec l'addition indiquée par MM. Imbert et Badel, nous a donné même résultat. La même odeur a aussi été perçue après le passage du courant d'hydrogène sulfuré et repos de la liqueur pendant vingt-quatre heures.

L'hydrogène et l'hydrogène sulfuré sont des réducteurs de la molécule cacodylique; le fait est acquis dans le cas de la solution *aqueuse* d'acide cacodylique en présence de l'hydrogène sulfuré et peut s'exprimer par l'équation



Le sulfure obtenu possède une odeur qui rappelle celle de l'oxyde de cacodyle et qui domine l'odeur de l'hydrogène sulfuré. Il est fort probable que cette même réduction a aussi lieu en liqueur *acide*.

D'après Schutzenberger, les réducteurs faibles, tels que l'hydrogène, sont inactifs sur l'acide cacodylique; il ne saurait sans doute en être de même pour l'*hydrogène naissant* de l'appareil de Marsh, dont l'action est plus énergique. Alors nous expliquerions la réduction par l'équation suivante :



ce qui rend compte de l'odeur d'oxyde de cacodyle qui s'est toujours manifestée.



La conclusion suivante s'impose déjà :

Soit que les experts emploient, pour la recherche de l'arsenic, la méthode de M. A. Gautier, soit qu'ils adoptent cette dernière avec l'addition indiquée par MM. H. Imbert et E. Badel, ils sont toujours assurés de retrouver l'arsenic « métalloïde » ; s'ils ont affaire à de l'acide cacodylique, ils sentiront une odeur cacodylique infecte, soit après le passage de l'hydrogène sulfuré, soit à l'extrémité de l'appareil de Marsh (l'odeur étant encore plus accentuée dans ce dernier cas). Dans l'appareil de Marsh, cette odeur se manifeste avec  $\frac{1}{100}$  de milligramme d'acide cacodylique ; avec  $\frac{1}{80}$  de milligramme, elle se répand dans toute la salle.

Dans nos nombreuses expériences, nous avons trouvé dans les urines d'une femme, soumise au traitement cacodylique par ingestion de 3 grammes environ de cacodylate de soude pendant une période de deux mois, et, soixante-dix jours après toute ingestion, une faible quantité d'arsenic ; l'anneau paraît être évalué à  $\frac{1}{30}$  de milligramme d'arsenic ; on a senti l'odeur d'oxyde de cacodyle. La question du temps d'élimination des cacodylates appelle donc de nouvelles recherches.

## Osmyloxalates alcalins ;

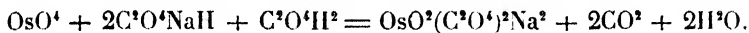
Par M. L. WINTREBERT.

I. — L'osmyloxalate de potassium,  $\text{OsO}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{K}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ , s'obtient par l'action de l'acide oxalique en excès sur le peroxyde d'osmium dissous dans la potasse (*Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 19 juin 1899, communication de M. M. Vèzes). Après ébullition prolongée dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, la liqueur contient du bioxalate et de l'osmyloxalate. Ce dernier, très peu soluble à froid, se dépose après refroidissement en parfait état de pureté.

Nous avons déjà mentionné (*Ibid.*, séance du 19 juillet 1900), qu'une dissolution de peroxyde d'osmium dans la soude, traitée de la même façon, fournissait l'osmyloxalate de sodium. Ce composé, plus soluble que le sel correspondant de potassium, ne se dépose que si les eaux-

(<sup>1</sup>) Beilstein, *loc. cit.*, et Schutzenberger, *Chim. gén.*, 1885, t. IV, p. 1691.

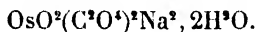
mères sont fortement concentrées. Dans ces conditions, l'ébullition est gênée par les masses compactes de bioxalate de sodium formées tout d'abord. Il est donc préférable de prendre comme point de départ un mélange convenable de peroxyde d'osmium, de bioxalate de sodium divisé et d'acide oxalique en solution. Le rendement est bon si l'on ne s'écarte pas sensiblement des proportions indiquées par la formule :



En pratique, la réaction s'opère très lentement. Ce n'est qu'après trente heures d'ébullition que les cristaux rouge brun d'osmyloxalate ont apparu dans la liqueur refroidie, au milieu de cristaux blancs de bioxalate. Après soixante heures, les cristaux rouges étaient plus nombreux et plus gros, mais toujours mélangés de bioxalate ; presque tout le peroxyde d'osmium non entré en combinaison avait quitté le champ de réaction. La liqueur a été décantée, les cristaux rouges séparés à la pince, puis redissous dans leur eau-mère en même temps qu'une petite quantité de peroxyde, et l'ébullition fut rétablie jusqu'à disparition presque entière du peroxyde libre. Il se dépose après refroidissement des cristaux parfaitement homogènes et de très belles dimensions.

D'après la formule donnée plus haut, l'osmyloxalate doit seul demeurer en solution ; mais une partie du peroxyde échappant toujours à la réaction, la liqueur contient aussi du bioxalate de sodium. Une addition ménagée de chlorure de calcium le transforme en chlorure plus soluble. On filtre, pour éliminer l'oxalate de calcium qui s'est précipité, et après évaporation à une douce chaleur on peut recueillir une nouvelle quantité d'osmyloxalate.

L'analyse a démontré que les cristaux obtenus, soit directement, soit après précipitation d'oxalate de calcium, répondaient à la composition

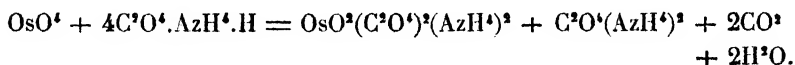


II. — Nous venons de voir que pour former l'osmyloxalate de sodium, il y a quelque avantage à traiter le peroxyde d'osmium par le bioxalate. Le procédé décrit par M. M. Vèzes pour la préparation du sel de potassium aurait pu cependant s'appliquer sans modification. Il devient absolument nécessaire de le transformer, si l'on veut obtenir l'osmyloxalate d'ammonium.

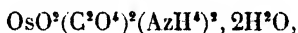
L'ammoniaque, en effet, réduit le peroxyde d'osmium en donnant

un composé très stable, l'osmiamate d'ammonium,  $\text{OsO}(\text{AzO})\text{OAzH}^4$ . On ne peut donc songer à faire agir l'acide oxalique sur une dissolution ammoniacale de ce peroxyde; il faut partir du bioxalate, et l'action doit être ménagée pour que seul le radical oxalique opère la réduction. Dans une expérience où nous avons simplement reproduit les conditions qui nous avaient permis d'obtenir l'osmyloxalate de sodium, la liqueur a pris rapidement une teinte noire, indice d'une forte décomposition.

Nous avons donc mis en présence, dans une faible quantité d'eau, du bioxalate d'ammonium et du peroxyde d'osmium. Les proportions étaient à peu près celles réclamées par la formule :



Le liquide n'a jamais été porté à l'ébullition, mais seulement maintenu à une température voisine de  $80^\circ$ . Au bout de trois semaines de chauffe continue, le peroxyde avait presque entièrement disparu. La liqueur, extrêmement foncée, fut abandonnée au refroidissement, et laissa déposer de gros cristaux rouge brun répondant à la composition



d'un osmyloxalate d'ammonium hydraté, possédant, comme les sels analogues de potassium et de sodium, deux molécules d'eau de cristallisation.

III. — En 1881, Wolcott Gibbs (*Amer. Chem. Journal*, t. III, p. 233) a fixé la composition d'un certain nombre de sels, admettant pour base l'hydrate d'osmyldiammonium  $\text{OsO}^2(\text{AzH}^3)^4(\text{OH})^2$ . Le plus stable de ces composés, l'oxalate, s'écrit :

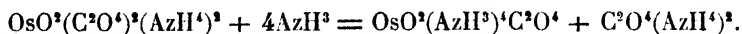


Il suffit de mettre en regard la formule d'un osmyloxalate, de celui d'ammonium, par exemple,



pour conclure à une grande analogie dans la constitution de ces deux sels. On pouvait donc espérer que l'acide oxalique transformerait le

sel de W. Gibbs en osmyloxalate, ou bien que de celui-ci par addition d'ammoniaque on passerait à l'oxalate d'osmyldiammonium. C'est la seconde réaction qui s'est effectuée. Les trois osmyloxalates alcalins peuvent la donner, mais elle est particulièrement sensible avec celui d'ammonium beaucoup plus soluble à froid que l'oxalate d'osmyldiammonium. On obtient, en effet, un précipité jaune de ce dernier sel, en ajoutant à une solution froide de l'osmyloxalate la quantité d'ammoniaque strictement prévue par l'équation :



Chauffés dans un courant d'hydrogène, les osmyloxalates alcalins se déshydratent entièrement avant 100°; vers 180°, ils commencent à se décomposer, perdent du gaz carbonique et donnent une matière noire formée de bioxyde d'osmium et d'oxalate neutre du métal. La température s'élevant, le bioxyde est réduit, l'oxalate se transforme en carbonate; après calcination au rouge sombre, le résidu correspond à la composition  $\text{Os} + \text{CO}^3\text{M}^2$ , sauf dans le cas de l'ammonium où l'on obtient l'osmium métallique.

IV. — Des cristaux d'osmyloxalate de potassium mis au contact d'un excès d'acide chlorhydrique en solution concentrée se transforment en chloroosmiatite et une partie de l'élément halogène est mise en liberté :



L'acide bromhydrique agit de même et fournit le bromoosmiatite  $\text{OsBr}^2\text{K}^2$ .

Jusqu'à présent les essais tentés par différents auteurs pour former un iodoosmiatite analogue  $\text{OsI}^2\text{K}^2$  n'avaient pas été couronnés de succès. Dans leur important mémoire publié en 1893 (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. III, p. 174), Moraht et Wischin disent n'avoir obtenu aucune trace d'iodure double en faisant passer des vapeurs d'iode sur un mélange d'osmium en poudre et d'iodure de potassium. Tout récemment, Rosenheim et Sasserath (*Ibid.*, t. XXI, p. 135, août 1899), appliquèrent à la recherche des iodoosmiatites le procédé qui leur avait fait découvrir les bromoosmiatites. Sur l'osmysulfite de sodium  $\text{OsO}^2(\text{SO}^3\text{Na})^2\text{Na}^2$  ils firent agir une solution concentrée de gaz iodhydrique; une réaction

très vive se produisit, mais ils purent seulement recueillir une petite quantité d'iodure osmique  $\text{OsI}^4$ .

L'osmyloxalate de potassium nous a donné de meilleurs résultats. Nous avons ajouté un peu d'iodure de potassium à une solution moyennement concentrée d'acide iodhydrique et versé le mélange sur des cristaux de ce sel. La liqueur, devenue rapidement opaque et répandant une forte odeur d'iode, a été chauffée modérément, puis abandonnée au refroidissement. Quelques mois plus tard, à la suite d'une très lente évaporation, elle nous a donné, avec des cristaux incolores, de gros cristaux noir violet d'iodoosmiate de sodium,



Le temps ne nous a pas encore permis de faire une étude détaillée de ce nouveau composé. Disons seulement que l'iodoosmiate se dissout très facilement dans l'eau froide, que sa solution est violette et se décompose partiellement à chaud. Il est probable que des osmyloxalates de sodium et d'ammonium on pourra de la même façon passer aux iodoosmiates correspondants.

L'action de l'acide iodhydrique sur les osmyloxalates semble donc devoir fournir toute une série nouvelle : nous nous proposons d'en poursuivre l'étude en même temps que celle des autres sels de l'acide osmyloxalique.

### **Sur une nouvelle espèce de *Scalpellum*, provenant du British Museum (*Scalpellum giganteum*; n. sp.);**

par M. A. GRUVEL.

La collection du British Museum m'a fourni quelques remarquables exemplaires appartenant au genre *Scalpellum*, et constituant une espèce nouvelle pour la science. Les échantillons proviennent des côtes de Cuba, et sur le pédoncule de l'un d'eux se trouvait attaché un spécimen de *Pæcilasma carinatum* Høek, qui m'a permis, avec d'autres du British Museum, de compléter quelques points de l'anatomie de cet être, dont ie dirai un mot à la fin de cette note.

Les échantillons de *Scalpellum* ayant donné lieu à un travail complet, avec planche, qui paraîtra incessamment dans les Mémoires de la Société Linnéenne de Londres, je ne ferai que donner ici la diagnose de l'espèce, à laquelle j'ai donné le nom de *Sc. giganteum* pour rappeler que c'est la plus grande espèce actuellement connue.

*Scalpellum giganteum*, nov. sp.

Diagnose : quatorze plaques capitulaires entièrement calcifiées, presque complètement recouvertes par une épaisse cuticule chitineuse ne laissant saillir à l'extérieur que l'apex. La limite exacte des plaques est impossible à déterminer si l'on n'a pas préalablement enlevé la cuticule, comme cela a été fait sur l'un des côtés de l'exemplaire que j'ai l'honneur de présenter à la Société. On voit alors que ces plaques sont largement séparées les unes des autres.

Le capitulum est large et aplati, surtout vers la région supérieure ; la carène régulièrement courbe, l'umbo de cette pièce à l'apex.

L'umbo des pièces caréno-latérales est très rapproché de la base, recourbé en avant, et n'atteignant pas le bord externe de la carène.

Le rostre est ovale, avec les parties latérales, cachées par les sommets des pièces rostro-latérales et leur bord antéro-internes ; cette pièce est, du reste, entièrement cachée sous une épaisse couche de chitine.

Le pédoncule est aussi long que le capitulum, à peu près régulièrement cylindrique et orné de six séries longitudinales et alternes d'écailles, allongées transversalement et non imbriquées. Chaque série longitudinale comprend de 10 à 12 écailles non imbriquées, mais séparées, au contraire, par un espace cuticulaire à peu près aussi large que l'écaille elle-même.

*Dimensions* : longueur du capitulum, 45<sup>mm</sup> ; largeur, 32<sup>mm</sup>.

— du pédoncule, 45<sup>mm</sup> ; largeur, 15<sup>mm</sup>.

Cette espèce est voisine de *Sc. regium* Høek et *Sc. Darwinii* Høek ; elle s'en distingue nettement, cependant, par un certain nombre de caractères, et, en particulier, la forme et la disposition des plaques capitulaires et des écailles pédonculaires.

Habitat : Côtes de Cuba, par 500 brasses de fond.

Collection du *British Museum*.

L'échantillon de *Pæcilasma carinatum*, Høek, que j'ai trouvé fixé sur le pédoncule d'un *Scalpellum giganteum*, m'a permis de reprendre les caractères décrits par Høek pour cette espèce. Depuis, j'ai pu confirmer mes recherches, à l'aide d'autres exemplaires venant du British Museum. Sans entrer dans les détails que l'on trouvera dans le mémoire publié par la Société Linnéenne de Londres, je tiens à mettre en lumière un simple fait. Høek avait remarqué, sur l'échantillon disséqué par lui, que la mandibule droite portait *quatre dents*, tandis que la gauche n'en présentait que *trois*, et il se demandait si ce fait était accidentel ou normal. J'ai pu me convaincre que c'était là un fait normal et que *l'atrophie gauche* ne se portait pas seulement sur la mandibule, mais encore (cela d'une façon moins parfaite et moins normale) sur la rame postérieure de la deuxième paire de cirrhes, qui dans beaucoup de cas est atrophiée à gauche, tandis qu'elle est normalement développée à droite.

Pourquoi cette atrophie manifeste sur certains organes du côté gauche? C'est un point sur lequel il ne m'est pas encore permis de répondre d'une façon suffisamment complète! J'y reviendrai plus tard.

### *Séance du 7 février 1901*

PRÉSIDENCE DE M. SARRAN

La Société procède à l'élection de membres du Conseil d'administration pour remplacer ceux de la série sortante.

Sont élus: MM. Figuier, Millardet, Pérez, Renous. En conséquence le Conseil d'administration pour l'année 1900-1901 est ainsi constitué:

#### Conseil d'administration:

1 <sup>re</sup> SÉRIE	2 <sup>me</sup> SÉRIE	3 <sup>me</sup> SÉRIE
MM. BAYSELLANCE.	MM. DROGUET.	MM. FIGUIER.
BLAREZ.	GAYON.	MILLARDET.
BOULOUGH.	LESPIAULT.	PÉREZ.
DE LAGRANVAL.	STROHL.	RENOUS.

## Contribution à la myologie du Sanglier (*Sus scrofa*, L.);

Par M. J. CHAINE.

Dans cette note, je me propose d'étudier certains muscles sus-hyoïdiens du Sanglier (*Sus scrofa*, L.) et de montrer les ressemblances qu'ils présentent avec ceux des autres Mammifères que j'ai précédemment étudiés.

**DIGASTRIQUE.** — Ce muscle n'est divisé en deux ventres, ni par un tendon médian, ni même par une simple intersection tendineuse; il est donc semblable au digastrique de quelques Mammifères (certains Cheiroptères, Taupe, Échidné, etc.). Ce muscle s'insère en avant par des fibres charnues sur la face interne du maxillaire inférieur; cette insertion a lieu seulement au niveau de la partie moyenne de la mandibule. Dans toute sa moitié postérieure environ, il se transforme en un gros tendon arrondi qui se prolonge, en avant, sur la plus grande partie de la face dorsale du digastrique, sous la forme d'une épaisse aponévrose d'apparence nacrée; il en résulte que le muscle dans son ensemble présente l'aspect du ventre antérieur d'un digastrique à deux ventres, mais, comme je l'ai fait remarquer précédemment (\*) pour d'autres Mammifères, il ne correspond pas morphologiquement à ce ventre seul, mais bien au digastrique tout entier. Le muscle s'insère en arrière par l'intermédiaire du tendon que je viens de décrire sur le sommet de l'apophyse paramastoïde qui, chez les Suidés, présente un développement des plus remarquables.

**MYLO-HYOÏDIEN.** — Les fibres qui constituent les deux mylo-hyoïdiens s'entre-croisent sur la ligne médiane, de sorte qu'il n'existe pas de raphé. Le mylo-hyoïdien est musculaire dans sa partie postérieure et aponévrotique en avant, immédiatement en arrière de la symphyse du menton, sur une longueur de un centimètre et demi à deux centimètres environ. Les fibres de ce muscle ont une direction transversale.

En arrière, le mylo-hyoïdien s'insère sur le corps et sur la base des

(\*) J. Chaine, *Anatomie comparée de certains muscles sus-hyoïdiens*. (Th. de doct. ès sciences, Paris, 1900).



grandes cornes de l'os hyoïde; latéralement il remonte contre la face interne du maxillaire inférieur et vient s'y fixer par des fibres charnues, près du rebord alvéolaire.

GÉNIO-HYOÏDIEN. — Le génio-hyoïdien s'étend de la symphyse du menton à l'os hyoïde. Les deux génio-hyoïdiens sont soudés entre eux sur presque toute leur longueur; ils ne sont séparés l'un de l'autre que près de leurs insertions antérieure et postérieure, mais sur une petite étendue seulement. Sur toute la longueur de la région où les deux muscles sont accolés, il existe sur la ligne médiane un sillon longitudinal qui est comme un indice d'un commencement de séparation des deux génio-hyoïdiens. J'ai déjà rencontré ce fait chez un grand nombre de Mammifères.

L'insertion postérieure du génio-hyoïdien se fait au moyen de fibres charnues sur le corps de l'hyoïde; en avant, il se fixe sur la face interne du maxillaire inférieur par l'intermédiaire d'un tendon arrondi.

Le tendon antérieur d'insertion du génio-hyoïdien se confond de chaque côté avec le tendon d'insertion du muscle génio-glosse correspondant. Ce fait se présente également chez le Maki mongoz (*Lemur mongoz*, L.), les Rongeurs, etc.

M. Pitard dépose sur le bureau de la Société le mémoire suivant, dont il demande l'impression:

« Recherches sur l'évolution, la valeur anatomique et taxinomique du péricycle des Angiospermes. »

Conformément à une récente décision de la Société, le mémoire est soumis à une Commission de deux membres: MM. Millardet et de Nabias.

---

La Société, conformément à l'avis de la Commission des finances et d'impression, décide l'impression du mémoire de M. Chevallier.

---

### *Séance du 21 février 1901*

PRÉSIDENCE DE M. SARRAN

La Société approuve les comptes du Trésorier et adopte le projet de budget qui lui a été soumis par la Commission des finances.

Le vote pour l'élection de la Commission des finances et d'impression donne les résultats suivants :

Sont élus : MM. Barbarin, Barthe, Bayssellance, Pérez, Vèzes.

M. Barbarin dépose sur le bureau de la Société un mémoire dont il demande l'impression et qui a pour titre :

« Les cosegments et les volumes en géométrie non euclidienne. »

Renvoyé à une Commission composée de MM. Cousin et de Tilly.

## Sur les Équations aux dérivées partielles du second ordre;

Par M. J. COULON.

Les propriétés des intégrales d'une équation aux dérivées partielles du second ordre linéaire et à deux variables indépendantes sont étroitement liées à la considération de variétés à une dimension appelées lignes caractéristiques. Lorsque ces lignes sont réelles, l'équation homogène par rapport aux dérivées secondes se ramène à la forme

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = 0$$

et les caractéristiques sont les droites  $(x - x_0)^2 - (y - y_0)^2 = 0$  ; dans le cas contraire on a la forme réduite

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = 0$$

et les droites isotropes  $(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 = 0$ .

Pour les équations à trois variables, les variétés analogues sont à deux dimensions et constituent des surfaces au sens ordinaire du mot. En particulier les équations à coefficients constants, homogènes par rapport aux dérivées secondes, se ramènent aisément à l'une ou l'autre des formes

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} &= 0, \\ \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} &= 0. \end{aligned}$$

Dans le premier cas, les surfaces caractéristiques s'obtiendront en prenant les enveloppes du cône

$$(c) \quad (x - x_0)^2 + y - y_0^2 - (z - z_0)^2 = 0.$$

Dans le second cas, les surfaces sont imaginaires, mais au point de vue analytique on peut les regarder comme les enveloppes du cône isotrope

$$(c') \quad (x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2 = 0.$$

Lorsque les coefficients sont des fonctions quelconques des variables, il n'existe pas de formes réduites aussi simples. Les variétés caractéristiques satisfont à une équation du premier ordre homogène et du deuxième degré, que l'on obtient en remplaçant dans l'équation les dérivées telles que  $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$  par  $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2$  et  $\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y}$  par  $\frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y}$ . Ces surfaces pourront être considérées comme les enveloppes de la surface à point singulier relative à l'équation du premier ordre. Cette dernière surface correspond aux cônes (c) et (c'), mais elle affecte en général des formes compliquées au voisinage du point singulier. Toutefois, il est en général possible de trouver un changement de variables tel que pour un point déterminé, l'équation de la surface se réduise à (c) ou à (c'). Il en résulte que l'équation aux dérivées partielles sera de la forme

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} + \Delta V = 0$$

où  $\Delta V$  désigne une expression du second ordre, dont tous les coefficients s'annulent au point considéré.

D'une manière générale on peut énoncer le théorème suivant :

*Étant donnée une équation aux dérivées partielles du second ordre linéaire et à n variables indépendantes, on peut diviser l'espace en régions telles que pour un point choisi arbitrairement dans l'une d'elles, la surface à point singulier ait pour équation*

$$(x_1 - x_1^0)^2 + (x_2 - x_2^0)^2 + \dots + (x_p - x_p^0)^2 - (x_{p+1} - x_{p+1}^0)^2 - \dots - (x_n - x_n^0)^2 = 0.$$

Si l'on désigne comme précédemment par  $\Delta V$  une expression

différentielle linéaire, du deuxième ordre, dont tous les coefficients s'annulent au point considéré, et si l'on pose

$$\Delta^{pq} V = \frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} + \dots + \frac{\partial^2 V}{\partial x_p^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial x_{p+1}^2} - \dots - \frac{\partial^2 V}{\partial x_{p+1}^2}, p + q = n,$$

l'équation aux dérivées partielles prendra la forme

$$\Delta^{pq} V + \Delta V = 0.$$

Les nombres  $p$  et  $q$  varient d'une région à l'autre.

On obtiendrait une forme réduite semblable, si en dehors des termes du second ordre figurait une expression différentielle linéaire ou non du premier ordre.

Le théorème que nous venons d'énoncer paraît devoir jouer un rôle important dans l'étude des intégrales des équations aux dérivées partielles du second ordre lorsqu'on se place au point de vue de Riemann.

### **Sur un Cryptoniscien parasite d'*Alepa minuta*. Philippi. *Leponiscus alepadis*, n. sp.;**

Par M. A. GRUVEL.

En étudiant les échantillons d'*Alepa minuta*, rapportés par le *Talisman*, je fus frappé de la présence, dans la cavité palléale de l'un d'eux, d'un petit crustacé parasite.

Une étude approfondie m'a montré que j'avais affaire à un individu mâle de Cryptoniscien du genre *Leponiscus*, Giard.

Je me mis alors à la recherche de la femelle, mais ce fut en vain que j'examinai tous les échantillons d'*Alepa* provenant du *Talisman*. J'allais abandonner mes recherches, lorsque je songai que je possédais un assez grand nombre de ces Cirrhipèdes que m'avait envoyés M. le Prof. Pruvot, directeur du Laboratoire Arago. Je repris mes investigations avec ces nouveaux matériaux, et fus assez heureux pour découvrir un autre mâle et deux femelles.

J'ai pu, avec ces quelques échantillons, faire une étude qui paraîtra en détail dans le travail que je prépare sur les Cirrhipèdes du *Travailleur* et du *Talisman*. Je ne ferai donc qu'en dire un mot ici.

Le mâle de *Leponiscus* était seul connu jusqu'ici dans deux espèces de Cirrhipèdes, *Lepas anatifera* et *Pollicipes cornucopia*.

Celui que j'ai rencontré chez *Alepas minuta* est constitué par un anneau céphalique bien développé, portant deux paires d'antennes multiarticulées, les premières courtes, les secondes très longues, un appareil buccal assez complexe et une paire d'yeux latéraux.

Les sept segments thoraciques qui suivent, portent chacun une paire d'appendices, tous semblables, excepté les deux premiers qui sont un peu réduits. Les bords recourbés des pléodes sont ornés d'une pointe interne et d'un ornement en relief à deux pointes.

Viennent ensuite cinq segments abdominaux portant des appendices biramés, se recouvrant les uns les autres comme les tuiles d'un toit et enfin un segment anal pointu, très court, portant à droite et à gauche un uropode bien développé et assez complexe.

L'animal entier mesure environ 250  $\mu$  de long.

La femelle est de taille plus considérable. Les deux que j'ai trouvées ne se ressemblent pas exactement; l'une de couleur jaunâtre est la plus petite; chez elle on aperçoit nettement deux cœcums latéraux de la cavité incubatrice, une tête dégradée avec deux petits mamelons latéraux et un pléon où il est assez difficile de distinguer l'annulation externe.

Dans le deuxième échantillon, la coloration est plutôt rosée, la cavité incubatrice forme un sac arrondi dont les cœcums ont disparu. On aperçoit encore ce qui doit représenter la tête et un pléon à annulation plus distincte que dans le premier cas. Cette femelle est aussi de taille plus considérable que la première, ce qui tient probablement, ainsi que la coloration rosée, à ce que la cavité incubatrice de cette dernière doit être remplie d'embryons mûrs. C'est, en effet, ce qui a lieu pour la plupart des Cryptonisciens.

Je désignerai cette nouvelle espèce sous le nom de *Leponiscus alepadis*, à cause de son habitat.

## **Description d'un œuf à double enveloppe;**

Par M. A. GRUVEL

---

Les œufs présentent parfois des anomalies de structure plus ou moins considérables. C'est ainsi, par exemple, qu'il n'est pas rare d'en

rencontrer avec deux jaunes et d'autres avec une simple enveloppe molle, non incrustée de calcaire.

Celui que nous allons décrire se rencontre beaucoup plus rarement, et il n'en a été relaté dans la science qu'un très petit nombre d'exemples. Comme cependant il aurait pu en passer beaucoup d'inaperçus, nous avons, sur ce sujet, consulté un assez grand nombre de personnes dont le commerce nécessite la consommation d'une très grande quantité d'œufs, tels, des pâtisseries par exemple, et tous nous ont répondu n'avoir jamais vu un œuf semblable à celui que nous leur décrivions.

Celui qui nous occupe en ce moment ne présentait extérieurement rien qui pût faire présager sa bizarre constitution. Son volume seul le faisait remarquer. Ce volume était en effet de 84 centimètres cubes et son poids de 75 grammes, alors que le poids d'un œuf moyen est d'environ 62 grammes et son volume de 60 centimètres cubes à peu près. Cet



Œuf à double enveloppe, d'après une photographie.

œuf a été pondu à Bordeaux par une poule du pays pesant environ 1 k. 500, et dont les œufs sont tous d'ordinaire plutôt au-dessous qu'au-dessus de la moyenne; ils présentent cependant quelquefois des formes bizarres, anormales, mais leur constitution interne n'a jamais, jusqu'ici, rien montré de particulier.

L'enveloppe externe de cet œuf est normale, mais sa forme tend à se rapprocher de celle d'un ellipsoïde dont le grand axe serait légèrement plus grand que le petit, c'est-à-dire, en un mot, d'une sphère.

Cette enveloppe est épaisse, résistante, bien calcifiée, et ne diffère en rien, au moins apparemment, de la coquille des œufs ordinaires.

Elle est tapissée intérieurement d'une membrane coquillière normale. Il n'existe pas de chambre à air au-dessous de cette première enveloppe. L'espace compris entre la coquille externe et la coquille interne est entièrement rempli d'une substance albuminoïde à coup sûr, mais qui doit très probablement différer, au point de vue de sa constitution chimique, du blanc d'œuf ordinaire.

En effet, après quatre minutes d'ébullition, cette substance n'était pas coagulée et était restée fluide, à tel point qu'il m'a été possible de faire tourner plusieurs fois l'œuf interne dans cette enveloppe albumineuse et me convaincre ainsi que la deuxième coquille ne présentait aucune solution de continuité. Et, bien mieux, tandis que cette albumine externe restait fluide, l'albumine interne était complètement coagulée. De plus, sur la coupe, cette substance présente un aspect nacré analogue à celui de la tranche du savon dissous dans l'alcool et solidifié ensuite par évaporation du dissolvant.

Donc, intérieurement à cette couche albumineuse qui a environ 4 millimètres d'épaisseur, on trouve une seconde coquille en tout point semblable à la première quant à la forme. Elle lui est donc exactement concentrique ou à peu près.

Sa constitution est différente en ce sens que, bien que parfaitement calcifiée, le calcaire s'y trouve en beaucoup moins grande quantité, proportionnellement, que dans la coquille externe, tandis que la matière organique est beaucoup plus considérable. Cette coquille, quoique très résistante, se laisse assez facilement déprimer par le doigt. Elle est, du reste, elle aussi, doublée intérieurement par une membrane coquillière normale. Il n'existe pas non plus ici de chambre à air.

L'albumine qui se trouve à l'intérieur de cette seconde membrane coquillière se divise en deux couches : une externe, demi-fluide, mince, et une interne, fortement coagulée, qui se poursuit jusqu'au tour de jaune, qu'elle enserre étroitement. A signaler, dans cette albumine interne, l'absence de chalazes.

Le jaune, de volume normal, semble conformé comme celui d'un œuf ordinaire.

En résumé, on peut dire que cet œuf n'est, en somme, autre chose qu'un œuf normal, entouré d'une couche d'albumine, peut-être modifiée légèrement, et d'une seconde coquille.

En admettant qu'il eût été soumis à l'incubation, il est certain que

l'embryon n'aurait pas pu se développer jusqu'à sa formation complète, à cause de l'absence de chambre à air et du matelas d'albumine qui recouvre la première coquille et qui empêcherait tout échange gazeux entre l'embryon et le milieu extérieur.

Comment expliquer la constitution d'un œuf ainsi formé ? Il me semble qu'il ne peut être fait que deux hypothèses : ou bien l'œuf, normalement constitué, aurait séjourné dans la chambre coquillière où une coquille lui aurait été constituée, incomplète il est vrai, et à ce moment, peut-être, la partie inférieure de l'oviducte ayant sécrété une certaine quantité d'albumine, celle-ci serait venue s'interposer entre la première coquille de l'œuf et la paroi de la chambre, qui aurait alors sécrété elle-même une nouvelle enveloppe calcaire.

J'avoue que je ne puis guère m'arrêter à cette hypothèse, car les parois de la chambre coquillière sont fortement serrées contre la coquille de l'œuf, et il me paraît impossible qu'une nouvelle couche *régulière* d'albumine ait pu venir se placer autour du premier œuf.

La seconde hypothèse me paraît infiniment plus simple et plus conforme à la réalité des faits. Je crois donc qu'il faut supposer que l'œuf, une fois formé et placé dans la chambre, avait déjà acquis sa première coquille lorsque, pour une raison quelconque, une contraction violente aura fait remonter l'œuf dans la partie supérieure de l'oviducte, où, en redescendant, il aura acquis sa seconde couche d'albumine, et enfin, revenu dans la chambre coquillière, il se sera formé une nouvelle coquille, normale cette fois.

---

### *Séance du 7 mars 1901.*

PRÉSIDENTE DE M. BARTHE

M. de Nabias, doyen de la Faculté de médecine, présenté par MM. Denigès et Duhem, est élu membre titulaire.

---

### **Osmyloxalates métalliques ;**

Par M. L. WINTREBERT.

---

I. — J'ai brièvement signalé (Procès-verbaux des séances de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux, séance du

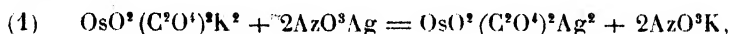


19 juillet 1900) la formation, à partir de l'osmyloxalate de potassium  $\text{OsO}^3(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{K}^2$ , d'un sel d'argent correspondant. La préparation de ce sel présente quelques difficultés, et ce n'est qu'après de nombreux essais que les conditions permettant de le recueillir bien pur ont pu être précisées.

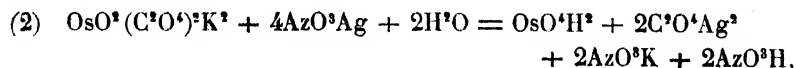
En effet, dès que les solutions d'osmyloxalate de potassium et d'azotate d'argent sont mélangées, on perçoit une forte odeur de peroxyde d'osmium; la liqueur se trouble: une boue noire, formée d'acide osmique  $\text{OsO}^4\text{H}^2$  et d'oxalate d'argent, se dépose, et la décomposition est d'autant plus accentuée que la température est plus élevée. Par filtration, il vient un liquide bien clair; mais si ce liquide est abandonné à un lent refroidissement, les mêmes symptômes de décomposition apparaissent, et les cristaux, quand il s'en produit, sont souillés d'impuretés.

On obtient des résultats satisfaisants en mélangeant une solution d'osmyloxalate de potassium à 40° environ et une solution froide de nitrate d'argent. Après filtration rapide, le liquide est refroidi dans de la glace fondante. Cet abaissement de température rend la décomposition beaucoup plus lente, et au bout de quelques heures l'osmyloxalate d'argent peut être recueilli sous forme d'aiguilles brunes parfaitement transparentes au microscope.

Si l'on a pris la quantité de nitrate d'argent strictement prévue par l'équation:



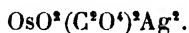
on trouve encore, après refroidissement, des cristaux d'osmyloxalate de potassium. Ce fait s'explique aisément: dans la décomposition partielle qui se produit toujours lors du mélange des deux solutions, une molécule d'osmyloxalate de potassium réagit sur quatre molécules d'azotate d'argent:



et le liquide séparé par filtration n'est pas assez riche en azotate d'argent pour que tout l'osmyloxalate de potassium qu'il contient soit transformé. On emploiera donc environ une fois et demie la quantité d'azotate prévue par l'équation (1).

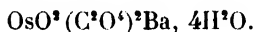
A l'état sec, l'osmyloxalate d'argent paraît bien stable, même sous

l'action de la lumière; il ne contient pas d'eau de cristallisation et correspond à la formule



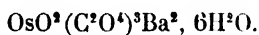
L'osmyloxalate d'argent peut servir de point de départ pour la préparation des osmyloxalates de la plupart des autres métaux. D'une manière générale, si l'on agite des cristaux d'osmyloxalate d'argent avec une solution chaude d'un chlorure métallique, il se forme du chlorure d'argent et l'on obtient par filtration une liqueur colorée parfaitement claire, au sein de laquelle se dépose, après refroidissement, l'osmyloxalate du métal employé. En particulier, ce procédé permet de retrouver les osmyloxalates alcalins et de préparer les osmyloxalates alcalino-terreux.

II. — L'osmyloxalate de baryum s'obtient très facilement en versant une solution de chlorure de baryum dans une solution chaude et concentrée d'un osmyloxalate alcalin bien soluble, tel que celui de sodium. Les cristaux formés après refroidissement sont des aiguilles d'aspect jaune verdâtre réunies en petites houppes. Leur composition est donnée par la formule :

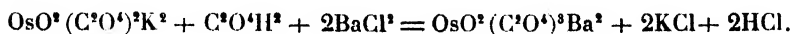


Ce sel de baryum est assez soluble dans l'eau chaude. Chauffé à 90° dans un courant d'hydrogène, il ne perd que deux molécules d'eau de cristallisation. Les deux autres s'en vont entre 110° et 150°.

III. — A une solution chaude et moyennement concentrée d'osmyloxalate de potassium, ajoutons de l'acide oxalique et du chlorure de baryum dans la proportion d'une molécule d'acide et de deux de chlorure pour une molécule d'osmyloxalate; aucun précipité ne se produit, mais on trouve, après refroidissement, dans une liqueur à peine colorée, de beaux cristaux jaune brun répondant à la composition :



On peut donc formuler ainsi la réaction qui leur a donné naissance :



Cet osmyloxyalate anormal de baryum se distingue donc de l'osmyloxyalate normal étudié précédemment par l'addition d'une molécule d'oxalate de baryum. Le sel normal peut, d'ailleurs, servir de point de départ dans la préparation du sel anormal; il suffit d'ajouter à sa solution chaude et concentrée de l'acide oxalique et du chlorure de baryum, conformément à l'équation :



Lorsqu'on essaie de dissoudre l'osmyloxyalate  $\text{OsO}_2(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{Ba}^2$ , une partie du sel se dissout sans altération, l'autre se décompose en sel normal, qui se dissout également, et en oxalate neutre de baryum, qui demeure au fond du vase. Après refroidissement, la liqueur, toujours limpide, abandonne quelques cristaux du sel employé, tandis que l'osmyloxyalate normal demeure en solution.

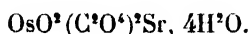
Chauffé dans un courant d'hydrogène, le composé  $\text{OsO}_2(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{Ba}^2$ ,  $6\text{H}^2\text{O}$  perd la totalité de son eau à  $70^\circ$ . Calciné dans le vide, il commence à se décomposer vers  $230^\circ$ , donne quatre molécules de gaz carbonique, et le résidu solide porté au rouge sombre dans une atmosphère réductrice ne perd rien de son poids. Ces résultats sont expliqués par l'équation :



IV. — L'osmyloxyalate de strontium peut se préparer en agitant des cristaux d'osmyloxyalate d'argent avec une solution assez concentrée de chlorure de strontium à  $50^\circ$  environ. Le liquide brun foncé obtenu après filtration ne renferme que l'osmyloxyalate alcalino-terreux, et le renferme en totalité, s'il ne demeure, au fond du vase ayant servi à la réaction, que le précipité blanc de chlorure d'argent.

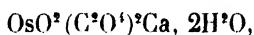
On reçoit ce liquide dans un mélange réfrigérant; par suite de ce refroidissement brusque, les cristaux se déposent immédiatement. On les recueille alors sur une assiette en terre poreuse où ils se dessèchent en peu de temps. Toutes ces précautions sont nécessaires, car la liqueur est extrêmement instable: même si on la maintient à une température voisine de  $0^\circ$ , elle noircit bientôt en donnant naissance à de l'acide osmique et à de l'oxalate de strontium.

Les cristaux obtenus forment une poudre jaune grisâtre composée d'une multitude de parallélipèdes aplatis. Leur formule est :



D'autres essais tentés à partir des osmyloxalates alcalins ont seulement fourni des mélanges d'osmyloxalate et d'oxalate de strontium.

V. — En opérant avec le calcium comme il a été dit pour le strontium, j'ai obtenu une poudre cristalline jaune verdâtre contenant manifestement l'osmyloxalate de calcium



mais aussi un peu d'oxalate de calcium. Bien que les conditions de l'expérience aient été plusieurs fois variées, cette impureté n'a pu être éliminée. L'eau-mère qui donne naissance à l'osmyloxalate est extrêmement instable et répand une forte odeur de peroxyde, indice d'une décomposition partielle.

Il n'a pas été possible d'obtenir avec le strontium et le calcium des composés analogues à l'osmyloxalate anormal de baryum.

### *Séance du 21 mars 1901.*

PRÉSIDENTE DE M. BARTHE

M. Caubet dépose sur le bureau de la Société un mémoire dont il demande l'impression et qui a pour titre : *Liquéfaction des mélanges gazeux*.

Renvoyé à une Commission composée de MM. Duhem et Marchis.

Sur l'invitation de la Société, M. Duhem, en son nom et au nom de M. Marchis, déclare que le travail de M. Caubet, qu'il a déjà examiné, mérite d'être imprimé dans les Mémoires de la Société.

Le rapport écrit de MM. Duhem et Marchis sera déposé ultérieurement.

La Société décide l'impression du travail de M. Caubet, sous réserve d'un avis favorable de la Commission des finances et d'impression.

## **Fixation des poisons métalliques très dilués par les cellules végétales;**

Par M. DEVAUX.

Cette communication a été insérée dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXXII, p. 717, 18 mars 1901.

---

*Séance du 18 avril 1901.*

PRÉSIDENTE DE M. SARRAN.

---

## **Sur l'essai technique de l'essence de térébenthine des Landes. — I. Généralités;**

Par M. M. VÈZES

I. — L'essence de térébenthine des Landes, telle qu'elle sort des alambics où l'on distille la gemme du pin maritime, contient normalement une petite quantité d'huile de résine. Cette huile provient d'un commencement de décomposition pyrogénée, que subit à la fin de l'opération, par le fait d'une température en certains points trop élevée, la colophane <sup>(1)</sup>, résidu de cette distillation. Elle est en quantité d'autant plus forte que le distillateur a prolongé plus longtemps le *coup de feu* final destiné à cuire la colophane et à en éliminer complètement l'essence et l'eau.

Sans parler de l'altération qu'elle fait subir à la colophane et de la coloration foncée qu'elle lui procure, cette prolongation de la durée de la distillation a encore un autre inconvénient au point de vue qui nous occupe ici : elle provoque la distillation d'une petite quantité de colophane, qui vient se dissoudre dans l'essence distillée. De plus, il arrive quelquefois, dans une opération mal conduite, que le mélange

(<sup>1</sup>) Pour simplifier le langage, nous emploierons, dans tout ce qui va suivre, le terme de *colophane* pour désigner l'ensemble des produits secs de la distillation de la gemme, sans distinction de couleur, c'est-à-dire l'ensemble des matières fabriquées par l'industrie landaise sous le nom de colophanes, brais clairs, brais et brais noirs.

d'essence, de colophane et d'eau contenu dans l'alambic vienne à mousser et passe en partie dans le serpentín : dans un cas comme dans l'autre, l'essence obtenue contient en dissolution de la colophane.

Enfin, en outre de l'huile de résine et de la colophane, qui peuvent exister dans l'essence de térébenthine commerciale par le fait d'une fabrication défectueuse, et qui par suite, tant qu'elles n'y figurent qu'à dose modérée, ne sauraient être considérées comme de véritables falsifications, il arrive parfois que l'essence que l'on trouve dans le commerce contienne des matières d'origine toute différente, de l'huile de pétrole par exemple, dont la présence ne peut résulter que d'une addition frauduleuse.

L'essai technique de l'essence de térébenthine doit donc comprendre la recherche et le dosage de ces divers adultérants : adultérants normaux (huile de résine, colophane), adultérants anormaux (pétrole et produits analogues). Une essence sera loyale et marchande, si elle est complètement exempte d'adultérants anormaux, et si elle ne contient d'adultérants normaux qu'à une dose suffisamment faible, inférieure à une certaine limite. Nous verrons plus tard quelle est, d'après les résultats de nos recherches, la valeur numérique qu'il convient d'attribuer à cette limite.

II. — Plusieurs méthodes ont été proposées pour l'essai de l'essence de térébenthine : les unes sont basées sur des mesures physiques (méthodes densimétrique, homéotropique, réfractométrique, polarimétrique, ainsi que celles qui reposent sur l'étude des limites d'ébullition de l'essence, ou du résidu de son évaporation), les autres sur des réactions chimiques (action de l'ammoniaque, du brome, etc.). La plupart d'entre elles n'ont été étudiées qu'au point de vue de la recherche et du dosage d'un seul adultérant.

De toutes ces méthodes, celle dont il nous a paru le plus urgent de faire l'étude systématique est la méthode réfractométrique, qui n'a été étudiée par Zunc (*Moniteur scientifique*, année 1892, p. 794) qu'au point de vue du dosage de l'huile de résine. Elle présente en effet, par rapport à toutes les autres, l'avantage d'une très grande simplicité expérimentale, si on emploie, pour la mesure des indices de réfraction, un réfractomètre à réflexion totale, tels que ceux que construit, précisément en vue de la mesure des indices des liquides, la maison Zeiss sur les indications du professeur Abbe ; avec ces appareils, une goutte du

liquide étudié suffit pour la mesure, qui est faite en quelques instants. De plus, il est possible, par un réglage convenable du courant d'eau qui traverse l'appareil, de le maintenir à une température invariable, et d'éliminer ainsi l'influence très notable que les variations de température exercent sur l'indice de l'essence, comme sur ses autres propriétés physiques. Aucune autre des méthodes physiques énumérées plus haut ne permet l'emploi d'une aussi faible quantité de liquide, et par suite le réglage aussi facile de sa température.

III. — La mesure d'une constante physique d'une essence déterminée, son indice de réfraction par exemple, et la comparaison du nombre ainsi trouvé avec celui fourni de même par une essence type, peut-elle suffire à elle seule pour reconnaître si cette essence contient des adultérants, et pour les doser?

Évidemment non, car plusieurs adultérants sont possibles, et chacun d'eux fait subir une variation différente à l'indice de l'essence à laquelle on le mélange, et plus généralement à ses constantes physiques. C'est ainsi que l'addition à l'essence d'adultérants normaux, huile de résine ou colophane, a pour effet d'accroître son indice de réfraction et sa densité, tandis que certains adultérants anormaux, notamment le pétrole, produisent l'effet inverse et le produisent à des degrés différents. On a par exemple, en mesurant à une température de 25° l'indice de réfraction des mélanges d'essence rectifiée et de divers adultérants dans les proportions de 2 0/0 et 10 0/0 :

Nature de l'adultérant	Indices à 25° des mélanges		Différence	Variation de l'indice pour 1 0/0
	à 2 0/0	à 10 0/0		
Huile de résine brute. . .	1,4680	1,4736	+ 0,0056	+ 0,0007
Huile de résine rectifiée. .	1,4680	1,4741	+ 0,0061	+ 0,0007
Colophane. . . . .	1,4679	1,4740	+ 0,0061	+ 0,0007
Huile de pétrole . . . . .	1,4659	1,4644	— 0,0015	— 0,0002
Huile de Pétrole raffinée (Luciline).	1,4659	1,4632	— 0,0027	— 0,0003
White spirit. . . . .	1,4654	1,4619	— 0,0035	— 0,0004
Benzine . . . . .	1,4666	1,4682	+ 0,0016	+ 0,0002

Il ne serait donc possible de faire par ce moyen l'essai quantitatif d'une essence donnée qu'à la condition que cette essence ne contînt qu'un seul adultérant, et que cet adultérant fût qualitativement déterminé.

D'autre part, il est évident que la méthode énoncée plus haut sera totalement en défaut si l'essence examinée contient un mélange de plusieurs adultérants : par exemple, il sera toujours possible de ramener à l'indice normal ou à la densité normale, par une addition convenable de pétrole ou de white spirit, une essence contenant de l'huile de résine ou de la colophane. En voici quelques exemples :

	Indices à 25°
Essence rectifiée . . . . .	1,4666
La même, avec 2 0/0 huile de résine rectifiée, et 4,6 0/0 huile de pétrole . . . . .	1,4669
La même, avec 10 0/0 huile de résine et 40 0/0 huile de pétrole. . . . .	1,4670

Enfin la définition de cet indice normal ou de cette densité normale, ou plus généralement des constantes physiques de l'essence type, ne peut être donnée avec précision : les nombres trouvés varient en effet entre d'assez larges limites quand on s'adresse à divers échantillons d'essence authentique, ou à des essences ayant subi une, deux ou trois rectifications. C'est ainsi que Zune (*loc. cit.*) a obtenu, dans l'examen d'un grand nombre d'échantillons satisfaisant à ces conditions, des indices qui, ramenés à la température de 25°, variaient de 1,4666 à 1,4700; l'écart de ces nombres dépasse celui qui résulterait d'une addition de 4 p. 100 d'huile de résine. De même pour les densités : si l'on examine la liste<sup>(1)</sup> des essais d'essence faits depuis 1896 par le Laboratoire de la Marine de Rochefort, on voit que les essences acceptées par ce Laboratoire comme satisfaisant aux conditions des Cahiers des charges ont des densités qui, rapportées à une même température de 15°, varient de 0,866 à 0,872. Il est évident qu'il n'est pas possible de baser sur des nombres aussi variables la définition d'une essence type qui servirait d'étalon pour le dosage des adultérants.

IV. C'est alors à l'essence même dans laquelle on veut rechercher et doser les adultérants que l'on est conduit à demander l'échantillon type d'essence pure nécessaire pour ce dosage. Cet échantillon sera

(1) Cette liste m'a été gracieusement communiquée par M. Gautret, professeur à l'École de Santé de la Marine, auquel je suis heureux d'adresser ici mes remerciements.



fourni par la distillation fractionnée de l'essence à analyser, pourvu que les adultérants qu'elle contient ne renferment pas de portion bouillant à la même température que l'essence pure, soit de 156 à 179° : condition qui se trouve réalisée dans la pratique avec une approximation suffisante pour tous les adultérants.

On opérera donc de la façon suivante : 250 centimètres cubes de l'essence à examiner seront soumis à une distillation fractionnée dans laquelle on recueillera successivement quatre fractions de 50 centimètres cubes chacune ; le résidu de cette distillation, occupant aussi 50 centimètres cubes, constituera la fraction n° 5. La fraction n° 3 devra être constituée par de l'essence pure : ce sera l'essence type correspondant à l'essence analysée. Quant aux adultérants que contient celle-ci, ils se seront rassemblés dans les deux fractions extrêmes : la fraction 1 contiendra les adultérants plus volatils que l'essence, la fraction 5 les adultérants moins volatils. Le dosage séparé de ces deux catégories d'adultérants se fera par la comparaison des constantes physiques des fractions 1 et 3 et des fractions 3 et 5. Enfin, comme on le verra par l'application de cette méthode à l'étude réfractométrique de divers adultérants, leur reconnaissance qualitative résultera des observations faites au cours du fractionnement, ainsi que de la comparaison des constantes physiques relatives aux cinq fractions.

## **Sur l'essai technique de l'essence de térébenthine des Landes.**

### **II. Dosage réfractométrique de l'huile de résine ;**

Par MM. M. VÈZES et M. MOULINE.

I. La méthode employée dans ces recherches consiste essentiellement à mesurer l'indice de réfraction de l'essence analysée et des cinq fractions égales qui résultent de sa distillation. Cette mesure se fait au moyen du Butterrefraktometer de Zeiss, qui permet de mesurer avec quatre décimales exactes les indices compris entre 1,42 et 1,49. Dans le cas, assez peu fréquent, où il y a lieu de mesurer des indices extérieurs à ces limites, on emploie le grand réfractomètre de Zeiss-Abbe, dont l'échelle est beaucoup plus étendue (1,3 à 1,7), mais dont

la précision est un peu moindre et l'emploi moins commode. Grâce à un réglage convenable du courant d'eau tiède qui traverse l'un ou l'autre de ces appareils, toutes les mesures sont faites à une même température de 25°. Enfin elles sont faites aussi par rapport à la même radiation, grâce à l'emploi d'un verre rouge fournissant une lumière sensiblement monochromatique correspondant à la raie B.

Dans les tableaux qui vont suivre, nous désignerons par  $n_1, n_2, n_3, n_4, n_5$  les indices des cinq fractions, mesurés comme il vient d'être dit; par  $N_c$  la moyenne de ces cinq nombres, qui doit être identique à l'indice N de l'essence totale, si la distillation n'altère pas ses composants, ce qui est le cas le plus ordinaire; la différence  $N - N_c$  doit donc être nulle ou très faible, ce qui fournit un contrôle des mesures précédentes (en fait, on trouve presque toujours pour cette différence des valeurs atteignant au plus 0,0002).

Enfin nous désignerons par  $\delta$  la différence  $n_5 - n_1$  qui caractérise les adultérants plus volatils que l'essence, par  $\Delta$  la différence  $n_5 - n_3$  qui caractérise les adultérants moins volatils que l'essence, et nous joindrons à ces données l'indication L des limites d'ébullition des fractions 1, 2, 3, 4, c'est-à-dire de la température à laquelle commence la distillation et de celle à laquelle on l'arrête.

II. Tout d'abord, il faut remarquer que l'essence de térébenthine landaise, même rectifiée, n'est pas un liquide homogène : les produits successifs de sa distillation fractionnée possèdent des constantes physiques différentes. Ce fait a été mis en évidence par Aignan (Thèse Paris, 1893, p. 16) au moyen de mesures polarimétriques faites non seulement au cours d'une distillation industrielle, mais encore pendant deux rectifications, effectuées l'une à l'usine, l'autre au laboratoire. Il correspond aux observations faites par M. Berthelot (*Ann. de chim. et phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XL, p. 21, 1854) en essayant d'extraire un produit bien défini de l'essence de térébenthine provenant des pins de la Sologne.

Il résulte enfin nettement des nombres suivants, que nous ont fournis trois échantillons : I, essence rectifiée industrielle, ayant subi trois rectifications à l'usine; II, essence de même origine, mais provenant d'un envoi différent; III, essence rectifiée une seule fois au laboratoire, dans des conditions analogues à celles de la rectification industrielle, c'est-à-dire en présence d'une très faible quantité d'eau.

	Essence rectifiée		
	N° I	N° II	N° III
$n_1$ . . . . .	1,4652	1,4653	1,4652
$n_2$ . . . . .	1,4653	1,4657	1,4654
$n_3$ . . . . .	1,4659	1,4659	1,4659
$n_4$ . . . . .	1,4666	1,4665	1,4665
$n_5$ . . . . .	1,4691	1,4691	1,4702
$N_c$ . . . . .	1,4664	1,4665	1,4666
$N$ . . . . .	1,4666	1,4665	1,4666
$N - N_c$ . . . . .	+ 0,0002	0,0000	0,0000
$\Delta$ . . . . .	0,0032	0,0032	0,0043
$\delta$ . . . . .	0,0007	0,0006	0,0007
$L$ . . . . .	152°-157°	154°-158°	152°-158°

De la comparaison de ces nombres résultent encore les conclusions suivantes :

1° La fraction n° 3 paraît identique dans les trois échantillons considérés ; il est donc légitime de la prendre comme échantillon type ;

2° La variation de l'indice est très faible pour les quatre premières fractions ; en particulier  $\delta$  garde une valeur faible et sensiblement constante ;

3° Au contraire, l'indice subit un relèvement notable de la fraction 4 à la fraction 5 ; la valeur de  $\Delta$  est relativement grande et paraît varier avec le nombre et les conditions des rectifications. Nous aurons l'occasion d'indiquer plus loin comment il convient d'expliquer ce fait.

III. — Voici maintenant les nombres fournis par des mélanges en diverses proportions d'essence rectifiée (échant. I) et d'huile de résine fine des Landes, c'est-à-dire d'huile ayant subi à l'usine les diverses opérations (neutralisation, déodorisation, décoloration) par lesquelles les fabricants d'huile de résine améliorent, avant de la livrer au commerce, l'huile brute qui résulte de la distillation du brai :

	Essence rectifiée (I) et huile fine de résine ; mélanges à							
	0 0/0	1 0/0	2 0/0	3 0/0	4 0/0	5 0/0	6 0/0	10 0/0
$n_1$ . . . . .	1,4652	1,4650	1,4652	1,4652	1,4652	1,4652	1,4652	1,4652
$n_2$ . . . . .	1,4653	1,4652	1,4654	1,4654	1,4653	1,4652	1,4653	1,4654
$n_3$ . . . . .	1,4659	1,4659	1,4659	1,4659	1,4659	1,4659	1,4659	1,4659
$n_4$ . . . . .	1,4666	1,4664	1,4665	1,4666	1,4666	1,4666	1,4666	1,4667
$n_5$ . . . . .	1,4691	1,4734	1,4764	1,4806	1,4843	1,4884	1,4923	1,5071
$N_c$ . . . . .	1,4664	1,4672	1,4679	1,4687	1,4695	1,4703	1,4711	1,4741
$N$ . . . . .	1,4666	1,4672	1,4680	1,4687	1,4696	1,4705	1,4711	1,4741
$N - N_c$ . . . . .	+0,0002	0,0000	+0,0001	0,0000	+0,0001	+0,0002	0,0000	0,0000
$\Delta$ . . . . .	0,0032	0,0075	0,0105	0,0147	0,0184	0,0225	0,0264	0,0412
$\delta$ . . . . .	0,0007	0,0009	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007
$L$ . . . . .	154-157	154-156	154-157	152-157	154-157	153-157	154-157	153-158

1° On voit par là que, dans la distillation fractionnée de l'essence mélangée d'huile fine, cette dernière se concentre entièrement dans la dernière fraction (en supposant, bien entendu, que la quantité d'huile ajoutée est inférieure à 20 p. 100). On retrouve en effet à peu près les mêmes indices pour les fractions 1, 2, 3, 4, ainsi que les mêmes limites d'ébullition. Ce résultat n'a rien qui doive surprendre, les huiles fines de résine ne commençant à bouillir qu'au-dessus de 300°.

2° Par suite, l'abaissement  $\delta$  de l'indice de la 1<sup>re</sup> fraction par rapport à celui de la 3<sup>e</sup> est le même pour ces mélanges que pour l'essence rectifiée.

3° Au contraire, le relèvement  $\Delta$  de l'indice de la 3<sup>e</sup> à la 5<sup>e</sup> fraction croît avec la quantité d'huile ajoutée. L'indice de cette huile est de 1,541, ce qui donne, par rapport à l'indice de la fraction 3 des essences, une différence de 0,075; partant de là, on peut calculer quels doivent être les relèvements théoriques  $\Delta_c$  et les comparer aux relèvements réels :

	0 0/0	1 0/0	2 0/0	3 0/0	4 0/0	5 0/0	6 0/0	10 0/0
$\Delta$ . . . . .	0,0032	0,0075	0,0105	0,0147	0,0184	0,0225	0,0264	0,0412
$\Delta_c$ . . . . .	0,0000	0,0037	0,0075	0,0112	0,0150	0,0187	0,0225	0,0375
$\Delta - \Delta_c$ . . . . .	0,0032	0,0038	0,0330	0,0035	0,0034	0,0038	0,0039	0,0037

L'écart observé est en moyenne de 0,0035, et correspond au relèvement d'indice de la 5<sup>e</sup> fraction de l'essence rectifiée. A cet écart près, le relèvement  $\Delta$  observé est proportionnel à la quantité d'huile de résine ajoutée : sa mesure permet donc de doser l'huile fine de résine dans une essence ne contenant pas d'autre adjuvant.

IV. — Reste à examiner si, comme semblent l'indiquer les nombres qui viennent d'être cités, l'essence rectifiée contient déjà près de 1 p. 100 d'huile de résine. S'il en est ainsi, cette huile se retrouvera tout entière dans la 5<sup>e</sup> fraction de l'essence rectifiée ; et cette 5<sup>e</sup> fraction, d'indice 1,4691, devra contenir 5 p. 100 d'huile.

L'expérience suivante permet de décider si cette hypothèse est exacte. On a pris la 4<sup>e</sup> fraction de l'essence rectifiée (indice 1,4666) et on lui a ajouté 5 p. 100 d'huile de résine, de manière à amener son indice à la valeur 1,4691 ; et l'on a examiné si le liquide obtenu est identique au précédent.

Par distillation fractionnée, la 4<sup>e</sup> fraction ainsi modifiée a donné :

1° 85 p.100 d'un liquide passant de 155°,6 à 157°,2, d'indice 1,4659 : c'est de l'essence pure.

2° 15 p. 100 de résidu, non volatil à 165°, d'indice 1,5028. C'est l'huile ajoutée, associée à une quantité double d'essence, qui ne paraît pas pouvoir en être aisément séparée par fractionnement.

La 5° fraction a donné, d'autre part :

1°	17 p. 100	d'un liquide passant à	.....	156°,7	d'indice	1,4665
2°	42 p. 100	—	—	.....	158°,0	— 1,4672
3°	14 p. 100	—	—	.....	160°,0	— 1,4688
4°	7 p. 100	—	—	.....	162°,0	— 1,4697
5°	4 p. 100	—	—	.....	163°,0	— 1,4710
6°	16 p. 100	de résidu, ne passant qu'au delà de	165°,	d'indice	1,4896	

La comparaison de ces résultats montre que les deux liquides examinés sont loin d'être identiques, et que l'indice élevé du second est dû à la présence d'une série de liquides beaucoup plus volatils que l'huile de résine, mais d'indice plus faible : ce sont vraisemblablement des terpènes polymères du térébenthène pur, et dont la présence dans l'essence, même rectifiée, a été signalée par M. Berthelot (*loc. cit.*). On peut donc conclure que, dans le dosage de l'huile fine de résine au moyen du relèvement  $\Delta$  de la 5° fraction, la proportion d'huile sera donnée par la formule :

$$H = \frac{\Delta - 0,0032}{0,0037}$$

avec une approximation de moins de 1 p. 100.

### **Bicarbonat de baryte en eau minérale sulfatée. confervés en eau à 52 degrés ;**

Par M. LE D<sup>r</sup> P. CARLES

Chargé du cours d'hydrologie à la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux.

Dans le mémoire que j'ai eu naguère l'honneur de présenter à l'Académie de Médecine sur la découverte de plusieurs éléments chimiques dans l'eau de Nérès-les-Bains, il y a deux faits principaux qui me paraissent de nature à intéresser plus particulièrement cette assemblée. L'un est de nature chimique, l'autre d'ordre physiologique.

Voyons le premier.

Dans ces eaux à la fois bicarbonatées, sodiques et calcaires, chlorurées et notamment sulfatées, j'ai rencontré de la baryte soluble. Elle s'y trouve à côté de plomb, de cuivre, de lithine, de fluosilicates et

fluoborates. La baryte se dépose lentement dans les boues à l'état de carbonate neutre insoluble, ce qui indique bien qu'elle est dans l'eau à l'état de bicarbonate. Le fait, malgré tout, a surpris les chimistes. Pour l'expliquer, j'ai fait valoir que s'il y avait antagonisme entre les sulfates solubles et les sels de baryte aussi solubles, un antagonisme analogue existait à chaud entre le sulfate de baryte et les carbonates alcalins. Il m'a paru que la persistance du bicarbonate de baryte devait être une conséquence de la supériorité du second sur le premier. Malheureusement, je n'ai jamais pu établir cette supériorité à la pression ordinaire, ce qui infirmait ma théorie.

Tout récemment et pendant que je multipliais inutilement encore mes expériences sur ce point, j'appris que l'on exploitait plusieurs carrières de fluorine autour de Nérès, et à sept kilomètres de là une autre carrière de barytine. Je demandai des échantillons et je constatai que cette barytine cachait pas mal de fluosilicate. J'en porphyrisai quelques grammes au mortier d'agate, et je les mis à bouillir dans beaucoup d'eau avec le double de carbonate de soude sec. Après plusieurs heures, quand j'eus la certitude que le précipité, d'une part, renfermait une notable proportion de carbonate de baryte et le liquide, d'autre part, du sulfate de soude, je mis un peu de phénolphtaléine, et j'introduisis le tout dans une carafe à eau de seltz. Avec deux sparklets je sursaturai d'acide carbonique et après six heures je filtrai. Le liquide était devenu incolore et merveilleusement limpide. La moitié fut placée dans des tubes, l'autre dans des vases coniques de Bohême. Tous étaient ouverts. Dans les premiers, le liquide, peu en rapport avec l'air, resta incolore une semaine, et ne se troubla que plus tard encore. Dans les vases coniques, le liquide, à cause de sa surface décuple, diffusa plus vite son gaz carbonique et dès le troisième jour commença à rosir. Au bain-marie la chaleur hâta la dissociation et il se forma peu à peu un louche et un précipité très manifestes. Ce précipité renfermait du carbonate de chaux léger : mais aussi du carbonate de baryte lourd. Le fait était indéniable ; tous les réactifs ordinaires de la baryte le dénonçaient notamment ; le spectroscopie lui-même marquait qu'à côté de cette baryte existait de la strontiane : « Il est donc avéré que malgré la présence d'un excès » de sulfate de soude, le bicarbonate de soude aidé d'un excès d'acide » carbonique est capable de maintenir le bicarbonate de baryte en » dissolution aqueuse. »

Le second fait d'ordre physiologique est celui-ci :

Dans les bassins de réserve d'eau minérale de Nérès à température constante de 52°, croissent de magnifiques conferves susceptibles d'atteindre 0,50 ou 0,60 de hauteur. Lorsque ces végétaux sont transportés en eau ordinaire froide, ils la colorent non en vert, mais en bleu. Si, après avoir lavé et séché ces conferves, on les incinère, l'analyse décèle dans ces cendres les nouvelles espèces trouvées dans les boues et notamment du cuivre et du plomb. Or, on sait que si la sensibilité des végétaux vis-à-vis du cuivre est grande, elle devient extrême vis-à-vis du plomb, puisque M. Devaux, de cette Société, a trouvé que les moindres traces tuaient les plantes aquatiques qu'il cultivait dans son laboratoire. Il est curieux de constater la tolérance des conferves de Nérès pour le plomb dans l'eau à 52°.

Mais il y a mieux : à côté du bassin chaud, existe un bassin jumEAU de réserve d'eau minérale refroidie. Cette eau, pour perdre son calorique, a été refoulée dans un large bassin aérien où elle séjourne douze heures. Là, elle détermine un premier dépôt au milieu duquel poussent les conferves, mais sous forme de crétins à côté des autres. Quand on descend cette eau dans le bassin de réserve, quoiqu'il soit identiquement placé comme le bassin chaud on n'y trouve plus de conferves. Les chimistes seuls les découvrent en dissolvant les boues dans l'acide chlorhydrique; alors seulement elles apparaissent minuscules. Si on songe que dans les boues d'eau refroidie de réserve cuivre et plomb ont considérablement diminué, on est induit à dire que non seulement ces conferves ont besoin pour pulluler des 52 degrés de température, mais aussi des éléments métalliques récemment découverts. Il nous a paru que c'était là un cas curieux de physiologie végétale.

---

### *Séance du 2 mai 1901*

PRÉSIDENCE DE M. SARRAN

M. Gustave Chapon, présenté par MM. Gayon et Chevallier, est élu membre titulaire.

---

Le rapport de MM. Millardet et De Nabias, sur le Mémoire de M. J. Pitard, est déposé sur le bureau de la Société. Celle-ci, adoptant ce rapport et après avis favorable de la Commission des finances, décide que ce Mémoire sera inséré dans ses publications.

## Sur les alliages de silicium et de nickel;

Par M. E. VIGOUROUX.

La plupart des métaux, chauffés avec des substances siliciées ou mieux avec du silicium, donnent naissance à des corps, présentant généralement l'éclat métallique, dans lesquels ce métalloïde paraît se comporter plutôt comme métal. De tels alliages peuvent renfermer le silicium soit à l'état libre, soit à l'état combiné, soit encore simultanément à l'état libre et à l'état combiné.

Si l'on considère, parmi les alliages silicium-nickel, ceux dans lesquels le métalloïde se trouve uniquement combiné, on constate que, bien qu'homogènes en apparence, ces composés sont hétérogènes en réalité, comme le montrent les opérations physico-chimiques auxquelles on peut les soumettre (étude microscopique d'une section polie, recuit, trempe, etc.). Ils sont vraisemblablement constitués par un assemblage de différents composés, définis ou non, se différenciant par des propriétés particulières qui, pour être mises en évidence, exigent l'emploi de méthodes permettant de les former isolément.

I. — En mettant en présence, au four électrique, du silicium et du nickel en excès, et reprenant ensuite le produit par l'acide azotique étendu, j'ai pu isoler autrefois le siliciure  $\text{SiNi}^2$ .

II. — En chauffant, au four à réverbère, à la température du ramollissement de la porcelaine et dans un courant d'hydrogène, du silicium en excès avec du nickel, puis, reprenant le résultat de l'opération successivement par la soude qui élimine le silicium libre et par l'acide chlorhydrique étendu qui détruit certains siliciures, j'ai récemment isolé un second composé, résistant à l'action de tous les acides, y compris l'acide fluorhydrique, ne s'attaquant que par l'eau régale chlorhydrique ou fluorhydrique et de formule très voisine de  $\text{Si}^3\text{Ni}^2$ ; j'en poursuis actuellement l'étude.

III. — Enfin, par l'action du métal sur le chlorure de silicium à reflux, j'ai formé un troisième corps  $\text{SiNi}^3$  que je vais décrire.

ACTION DU CHLORURE DE SILICIUM SUR LE NICKEL (1). — Le métal en

(1) Dès 1811, Gay-Lussac et Thénard traitent le fluorure de silicium par les métaux alcalins. — En 1856, Deville, en faisant passer sur l'aluminium du fluorure ou du



fragments, placé dans une nacelle en porcelaine est chauffé au sein du chlorure de silicium en vapeurs qui traversent un tube de même nature porté autour de  $1200^{\circ}$  dans un four à réverbère. Vers le rouge, l'action commence : le métal s'empare du silicium et du chlore et les transforme le premier en siliciure qui reste dans la nacelle, le second en chlorure qui se volatilise du côté de la sortie du tube. Lorsque sa production cesse, on fragmente, après refroidissement, le lingot résiduel, puis on réitère l'action du chlorure et ainsi de suite un certain nombre de fois. — Dès la première opération, le nickel est rendu fusible et plus cassant ; il a perdu plus de 25 0/0 de son poids ; après la seconde, il ne disparaît plus que quelques centièmes de métal ; au bout de la troisième, la perte est très faible ; elle est négligeable, à partir de la quatrième. Le produit final, complètement exempt de silicium libre, répond à la formule  $\text{SiNi}^3$ .

PROPRIÉTÉS. — Lingot à éclat métallique, très brillant, assez dur (raie le verre), assez cassant (peut être pilé) ; inaltérable à l'air sec ; densité supérieure à 7. Le chlore l'attaque avec incandescence au rouge naissant ; les acides usuels étendus le transforment en sel correspondant de nickel et en silice qui se dissout dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide acétique, mais qui reste insoluble dans l'acide nitrique. Les acides concentrés, au contraire, n'ont pas d'effet, sauf l'acide fluorhydrique qui agit avec une extrême violence ; l'eau régale l'attaque sans laisser de résidu autre que de la silice. Les alcalis et les carbonates alcalins n'ont d'action efficace qu'à l'état de fusion ignée. Enfin le silicium, chauffé en grand excès (2 à 3 fois le poids du lingot) avec ce corps, forme un alliage fusible, excessivement cassant, laissant apparaître de nombreuses lames cristallines du métalloïde. Si on les enlève par la soude et qu'on épuise ensuite le résidu par les acides étendus, il reste un corps métallique, pulvérulent, renfermant de 40 à 41 0/0 de silicium combiné. Telle est la proportion limite de ce corps simple susceptible de s'unir avec le nickel, au four à réverbère.

ANALYSE. — Attaque à mort par l'eau régale, dosage du silicium

chlorure de silicium, obtient un lingot renfermant du silicium cristallisé. — Plus tard, Frémy, par l'action du même chlorure sur le fer, forme le composé  $\text{SiFe}$ . — Enfin, depuis 1892, Raüter (Université de Tübingen) fait réagir, en tubes scellés, le chlorure de silicium sur un grand nombre de corps et, en particulier, sur certains métaux (magnésium, zinc, aluminium, fer). — Les résultats auxquels il parvient ne présentent jusqu'ici rien de nouveau.

par insolubilisation, à l'état de silice, et du nickel par voie chimique ou par voie électrolytique.

Trouvé		Calculé pour $\text{SiNi}^3$
I	II	
Si. . . 14,75 0/0	13,99 0/0	Si. . . 13,66
Ni. . . 83,86 0/0	86,85 0/0	Ni. . . 86,34
98,61	100,84	100,00

I se rapporte à un alliage préparé avec du nickel en cubes renfermant un peu de fer et de cuivre dont on a constaté la présence sans les doser ; II à un lingot formé avec du nickel pur provenant de la réduction de son oxyde par l'hydrogène.

REMARQUES. — 1) Ce siliciure n'a pas toutes les apparences d'un composé défini ; ainsi, une section polie, après traitements appropriés, ne présente pas les caractères d'un composé unique ; toutefois le manque d'homogénéité paraît s'atténuer lorsque le lingot est obtenu avec du nickel pur ; nous considérons provisoirement ce corps comme un simple alliage.

II) Le nickel et le fer ne sont pas comparables au point de vue de leur action sur le chlorure de silicium, bien que voisins dans la plupart des classifications, la même méthode ayant fourni à Frémy un siliciure répondant à la formule  $\text{SiFe}$ .

### Note sur la chute des feuilles maintenues dans l'eau ou dans l'air saturé d'humidité ;

Par M. G. BOYER

Si l'on place un rameau feuillé, détaché auparavant de la plante qui le portait, dans un vase contenant de l'eau de manière à ce qu'une partie de ses feuilles soit immergée et que l'autre partie reste aérienne, on remarque au bout d'un certain temps, de quelques jours quand il s'agit d'une plante telle que le fusain du Japon, que les feuilles aériennes commencent à tomber. Cette chute débute par les feuilles

aériennes les plus inférieures pour se propager peu à peu jusqu'aux feuilles supérieures qui sont en même temps les plus jeunes. Quant aux feuilles immergées, on peut les conserver très longtemps adhérentes, parfois plusieurs semaines après la chute totale des feuilles aériennes.

Dans certaines plantes, lorsque l'atmosphère est sèche, il arrive souvent que les feuilles aériennes de rameaux détachés se dessèchent et meurent avant de tomber. On pourrait croire, par analogie, que les feuilles immergées restent adhérentes aussi parce qu'elles sont mortes. En réalité, il n'en est rien, car ces feuilles mises en vase clos manifestent une respiration à peu près normale bien qu'affaiblie; de plus, dans certains cas, elles finissent par se détacher, les plus âgées tombant toujours les premières. D'autres fois elles meurent et se putréfient avant que leur chute se soit produite.

Un fait analogue se manifeste dans un milieu saturé d'humidité : les feuilles se détachent beaucoup plus lentement que dans l'air sec. C'est ainsi que j'ai pu conserver sous cloche dans un air saturé d'eau et à la lumière, pendant plus de trois mois, des feuilles de laurier-cerise qui dans l'air ordinaire se détachent après quelques semaines.

Au bout de ces trois mois ces feuilles étaient partiellement jaunes, mais respiraient encore.

Ces expériences, bien qu'elles aient été faites sur des rameaux détachés, montrent bien que l'humidité est favorable à la persistance des feuilles sur les plantes.

Comment alors expliquer que certains auteurs tels que MM. Van Tieghem et Guignard, qui ont étudié le mécanisme de la chute des feuilles (*Observations sur le mécanisme de la chute des feuilles. Bull. de la Soc. bot. de France*, t. XXIX, p. 312, 1882), provoquent cette chute sur des rameaux feuillés, détachés, en les maintenant dans un espace clos saturé d'humidité? Cette pratique, pour nous, ne semble avoir d'autre résultat que d'empêcher la dessiccation trop rapide des feuilles qui, en tuant ces dernières, ne donnerait pas à la couche séparatrice le temps de fonctionner suffisamment pour provoquer leur chute. Dès que la quantité d'eau fournie est suffisante pour permettre la vie de la feuille et de la couche séparatrice, un excès d'humidité ne fait que retarder la chute de la feuille.

## Sur l'essai technique de l'essence de térébenthine des Landes.

### III. Dosage acidimétrique de la colophane;

Par MM. M. VÈZES et M. EUSTACHE.

I. — La mesure de l'acidité de l'essence de térébenthine commerciale, en outre de l'intérêt qu'elle présente au point de vue des applications de cette essence, est susceptible de fournir une donnée importante au point de vue de la recherche de ses adultérants.

Le mode de mesure que nous employons est le suivant : 10 centimètres cubes d'essence sont mélangés à 100 centimètres cubes d'alcool (neutre, si possible; dans le cas fréquent où l'alcool aurait subi un commencement d'oxydation et présenterait une légère acidité, une expérience à blanc, portant sur la même quantité d'alcool, fera connaître la correction à effectuer de ce chef). On ajoute quelques gouttes d'une solution alcoolique de phthaléine du phénol, et l'on titre jusqu'à coloration rose avec une solution alcoolique de potasse N/2, titrée par comparaison avec une solution d'acide sulfurique N/2.

Si l'on définit l'acidité A d'une essence par le poids de potasse pure (KOH) nécessaire pour la saturer (en grammes par litre, ou, ce qui revient au même, en milligrammes par centimètre cube), on aura, en appelant  $v$  le nombre de centimètres cubes de solution alcaline employés :

$$A = \frac{v \times 28}{10} = v \times 2,8.$$

II. — La mesure de l'acidité de l'essence de térébenthine rectifiée (essence rectifiée industrielle, ayant subi trois rectifications à l'usine; essence rectifiée une seule fois au Laboratoire, dans des conditions analogues à celles de la rectification industrielle, c'est-à-dire en présence d'une très faible quantité d'eau), donne des résultats de l'ordre des erreurs d'expérience. On trouve en moyenne :

$$A = 0,1.$$

Des mélanges de cette essence rectifiée avec divers adultérants donnent les résultats suivants :

### Huile de résine fine.

Mélanges à						
1 0/0	2 0/0	3 0/0	4 0/0	5 0/0	6 0/0	10 0/0
A = 0,4	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,4

L'huile de résine fine est celle qui a subi à l'usine les diverses opérations (neutralisation, déodorisation, décoloration) par lesquelles les fabricants d'huile améliorent, avant de la livrer à la consommation, l'huile brute qui résulte de la distillation du brai. Il n'est donc pas surprenant qu'elle ne communique à l'essence qu'une acidité presque négligeable.

### Colophane.

Mélanges à		
2 0/0	6 0/0	10 0/0
A = 3,4	10,2	17,2

La colophane est composée en majeure partie d'acides (acides pimariques, pimariques, pimaroliques pour la colophane landaise). Elle donne donc une réaction acide très marquée à l'essence à laquelle on la mélange. L'acidité A observée est proportionnelle à la quantité de colophane employée.

L'acidité de la colophane landaise, exprimée en milligrammes de potasse pure (KOH) par gramme de colophane, varie, suivant l'échantillon étudié, de 166 à 175. On peut prendre comme valeur moyenne le nombre 170. Cela étant, on peut calculer l'acidité que doivent présenter les mélanges à 2, 6 et 10 0/0 de colophane, avec de l'essence rectifiée supposée parfaitement neutre. On trouve ainsi :

Mélanges à		
2 0/0	6 0/0	10 0/0
A calculé = 3,4	10,2	17,0

Les nombres qui présentent avec les nombres observés un accord suffisant.

**Huile de résine brute.**

Mélanges à		
2 0/0	6 0/0	10 0/0
$A = 0,7$	1,8	3,1

L'huile de résine brute, non neutralisée, contient de la colophane qui a distillé avec elle. C'est à cette colophane qu'elle doit son acidité, comme l'ont montré les recherches de Kelbe (*Berichte*, t. XIII, p. 888; 1884), et de Chenevier (*Moniteur scientifique*, p. 685, année 1890). Les nombres ci-dessus concordent avec l'hypothèse que l'huile de résine employée contient 18 0/0 environ de colophane, d'acidité 170.

Mélanges à		
2 0/0	6 0/0	10 0/0
A calculé = 0,6	1,8	3,1

**Adultérants anormaux.**

Les adultérants anormaux que l'on peut rencontrer dans des échantillons d'essence commerciale (huile de pétrole, White Spirit, essence et éther de pétrole, benzine, etc.) sont des corps neutres, qui, comme on l'a vérifié, ne communiquent à l'essence aucune acidité.

III. — On voit donc que, soit parmi les adultérants normaux que l'essence peut contenir par le fait de sa fabrication même, soit parmi les adultérants anormaux que leur bas prix permet aux fraudeurs d'y introduire avec bénéfice, un seul, la colophane, communique à l'essence une acidité notable. La mesure de l'acidité de l'essence permettra donc d'y reconnaître la présence de la colophane, et de l'y doser. Il résulte des nombres cités plus haut, que la proportion centésimale de colophane existant dans une essence d'acidité A sera donnée par la formule :

$$C = \frac{A}{1,7}.$$

L'étude, à ce point de vue, d'un grand nombre d'échantillons d'essence de térébenthine commerciale, d'origine certaine, a donné, pour presque tous ces échantillons, des acidités A inférieures à l'unité. Les seuls cas dans lesquels il a été trouvé pour A des valeurs supérieures à 1 sont ceux dans lesquels l'étude réfractométrique avait

déjà fait prévoir une dose exagérée d'adultérants normaux. Cela étant, il paraît juste de limiter à la valeur maxima

$$A = 1,0$$

la tolérance d'acidité que l'on peut admettre pour les essences commerciales. Cette limite correspond à une teneur en colophane (d'acidité moyenne  $A = 170$ ) de  $\frac{1,0}{1,7} = 0,6$  0/0 = 6 grammes par litre, et est caractérisée par l'emploi, pour saturer à la phtaléine 10 centimètres cubes d'essence dissous dans 100 centimètres cubes d'alcool neutre, de  $\frac{1}{2,8} = 0,35$  centimètres cubes de potasse N/2.

## Sur l'essai technique de l'essence de térébenthine des Landes.

### IV. Dosage réfractométrique des adultérants normaux;

Par MM. M. VÈZES et M. MOULINE.

I. — Nous avons exposé dans un travail antérieur (Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux, 18 avril 1901) le principe de la méthode que nous employons pour la recherche et le dosage des adultérants de l'essence de térébenthine, ainsi que l'application de cette méthode aux mélanges d'essence rectifiée et d'huile de résine. Voici maintenant, figurés avec les mêmes notations, les résultats que fournissent des mélanges d'essence rectifiée et de colophane :

Essence rectifiée et colophane; mélanges à

	0 0/0	2 0/0	6 0/0	10 0/0
$n_1$ . . . . .	1,4653	1,4652	1,4652	1,4652
$n_2$ . . . . .	1,4657	1,4656	1,4655	1,4655
$n_3$ . . . . .	1,4659	1,4659	1,4659	1,4659
$n_4$ . . . . .	1,4665	1,4666	1,4666	1,4666
$n_5$ . . . . .	1,4691	1,4772	1,4923	1,5067
$N_0$ . . . . .	1,4665	1,4680	1,4711	1,4740
$N_1$ . . . . .	1,4665	1,4679	1,4708	1,4740
$N - N_0$ . . . .	0,0000	0,0001	0,0003	0,0000
$\Delta$ . . . . .	0,0032	0,0113	0,0264	0,0408
$\delta$ . . . . .	0,0006	0,0006	0,0007	0,0007
$L$ . . . . .	154-158	149-158	140-158	135-158

1° Il résulte de ces nombres que, dans la distillation fractionnée de l'essence mélangée de colophane, cette dernière se concentre à peu près entièrement dans la dernière fraction. On retrouve en effet les mêmes indices pour les fractions 1, 2, 3, 4 des mélanges que pour celles de l'essence rectifiée. Cependant, l'abaissement progressif de la première limite d'ébullition paraît montrer que la colophane laisse dégager dans ces conditions un produit plus volatil que l'essence, mais dont la quantité est trop faible pour influencer sur l'indice de la 1<sup>re</sup> fraction.

2° Par suite, l'abaissement  $\delta$  de l'indice de la 1<sup>re</sup> fraction par rapport à celui de la 3<sup>e</sup> est le même pour ces mélanges que pour l'essence rectifiée.

3° Au contraire, le relèvement  $\Delta$  de l'indice de la 5<sup>e</sup> fraction par rapport à l'indice de la 3<sup>e</sup> croît avec la quantité de colophane ajoutée, et lui est sensiblement proportionnel, défalcation faite du relèvement  $\Delta_0 = 0,0032$  dû à l'essence rectifiée.

4° De plus, la comparaison de ces relèvements  $\Delta$  avec ceux que donnent des mélanges d'essence rectifiée et d'huile de résine, montre que des quantités égales d'huiles de résine et de colophane fournissent pour  $\Delta$  des valeurs sensiblement égales :

Nature de l'adultérant	Mélanges à		
	2 0/0	6 0/0	10 0/0
Huile de résine. . . . .	0,0105	0,0264	0,0412
Colophane . . . . .	0,0113	0,0264	0,0408

Il en résulte que la formule

$$H = \frac{\Delta - 0,0032}{0,0037}$$

indiquée pour le dosage de l'huile fine de résine dans une essence ne contenant pas d'autre adultérant, est applicable également au dosage de la colophane.

Par suite, si une essence ne contient que des adultérants normaux (huile fine de résine, colophane), son étude réfractométrique fournira, par l'application de cette même formule, la somme des quantités d'huile fine de résine et de colophane qu'elle contient : elle permettra donc de doser en une seule opération la totalité des adultérants normaux.



D'autre part, on a vu dans la note qui précède que l'huile fine de résine est sensiblement neutre, tandis que la colophane est notablement acide, de sorte que la mesure de l'acidité A d'une essence permet de doser la colophane qu'elle contient. La proportion centésimale d'adultérants normaux dans l'essence étant donnée par la formule :

$$\text{Proportion 0/0 d'adultérants normaux} = \frac{\Delta - 0,0032}{0,0037}$$

et celle de la colophane par

$$\text{Proportion 0/0 de colophane} = \frac{A}{1,7},$$

celle de l'huile sera donnée par différence :

$$\text{Proportion 0/0 d'huile fine de résine} = \frac{\Delta - 0,0032}{0,0037} - \frac{A}{1,7}.$$

II. — L'huile de résine brute, résultat immédiat de la distillation de la colophane, contient une proportion notable de colophane entraînée qui lui communique une certaine acidité. On peut l'envisager comme un mélange d'huile fine et de colophane, et appliquer au dosage de ses composants les formules qui précèdent. C'est ainsi qu'un mélange d'essence de térébenthine rectifiée avec 10 0/0 d'huile de résine brute a donné, avec une valeur de  $\delta$  négligeable, un relèvement

$$\Delta = 0,0413$$

sensiblement identique à ceux que donnent, à la même dose, l'huile fine ou la colophane, ce qui indique, pour les adultérants normaux, une proportion de 10 0/0 ; la mesure de l'acidité du même mélange a donné :

$$A = 3,1 ;$$

d'où la proportion de colophane  $C = \frac{3,1}{1,7} = 1,80/0$ . Le mélange considéré contenait donc 8,2 0/0 d'huile fine et 1,8 0/0 de colophane ; autrement dit il contenait 10 0/0 d'huile brute à 18 0/0 de colophane.

III. — En appliquant la méthode exposée plus haut à l'étude d'un grand nombre d'échantillons d'essence de térébenthine commerciale, d'origine certaine, nous avons constaté que la dose d'adultérants normaux que contiennent ces essences s'élève très rarement au delà de 2,5 0/0. Il nous paraît donc juste de prendre cette dose limite de deux et demi pour cent comme représentant la quantité maxima d'adulté-

rants normaux (huile de résine et colophane) que peut contenir une essence de térébenthine sans cesser d'être loyale et marchande. Cette dose, comme il est facile de s'en assurer par un calcul très simple, correspond à un relèvement d'indice

$$\Delta = 0,0125.$$

IV. — Nous avons enfin appliqué la même méthode à l'étude des produits successifs que fournit, dans les usines landaises, la distillation d'une barrique de gemme. Au début de l'opération, il s'écoule du serpentín deux ou trois litres d'une essence fortement colorée en vert (produit de tête), que quelques fabricants recueillent à part, évitant de la mêler au produit principal; puis s'écoule abondamment l'essence de cœur, incolore; enfin, pendant le coup de feu final, le serpentín débite quelques litres d'essence de queue, de couleur jaune ou brune, et dont la quantité croît avec la durée du coup de feu. Des échantillons de ces trois sortes d'essence, recueillis par nous-mêmes au cours d'une distillation industrielle, nous ont donné les résultats suivants :

	Essence de tête	Essence de cœur	Essence de queue
$n_1$ . . . . .	1,4652	1,4652	1,4665
$n_2$ . . . . .	1,4658	1,4654	1,4672
$n_3$ . . . . .	1,4660	1,4658	1,4678
$n_4$ . . . . .	1,4667	1,4662	1,4698
$n_5$ . . . . .	1,4815	1,4694	1,4923
$N_c$ . . . . .	1,4690	1,4664	1,4727
$N$ . . . . .	1,4691	1,4663	1,4729
$N - N_c$ . . . .	+ 0,0001	— 0,0001	+ 0,0002
$\Delta$ . . . . .	0,0155	0,0036	0,0244
$\delta$ . . . . .	0,0008	0,0006	0,0013
$L$ . . . . .	154-161	154-158	154-169
$A$ . . . . .	1,96	0,28	2,94

Des nombres ainsi obtenus résultent les conclusions suivantes :

1° L'essence de tête (essence verte) contient 3,3 0/0 d'adultérants normaux, soit 1,2 0/0 de colophane et 2,1 0/0 d'huile (1).

(1) Il peut sembler étrange de voir attribuer l'acidité de l'essence verte à la présence de colophane dissoute : il serait en effet plus naturel d'admettre que cette essence, qui forme le produit de tête des distillations industrielles, doit son acidité à des produits volatils au-dessous de 160°.

Il est facile de trancher la question en mesurant séparément l'acidité des 5 frac-

2° L'essence de queue (essence jaune) contient une dose plus forte encore d'adultérants normaux : près de 20/0 de colophane, et environ 4 0/0 d'huile. C'est principalement à elle qu'est due la teneur en colophane et en huile des essences commerciales.

3° Au contraire, l'essence de cœur ne contient sensiblement pas d'adultérants normaux : les indices de ses fractions sont à peu près les mêmes que ceux des fractions des essences deux ou trois fois rectifiées. Cette constatation a son importance, les essences rectifiées jouissant par rapport aux essences commerciales ordinaires d'une plus-value d'une vingtaine de francs par 100 kilogrammes. On voit par là que tout fabricant qui prendra la peine de recueillir à part ses produits de cœur, obtiendra ainsi une essence équivalente, au point de vue de la pureté, avec les essences les plus soigneusement rectifiées ; il pourra donc bénéficier de cette plus-value sans avoir à supporter les frais d'une double ou triple rectification.

### *Séance du 23 mai 1901.*

PRÉSIDENCE DE M. BARTHE

M. l'abbé Issaly dépose sur le bureau de la Société deux mémoires ayant pour titre :

*Recherches sur la loi de la réfraction dite des cotangentes*, mémoires pour lesquels il demande l'impression.

MM. Pionchon et Hadamard sont nommés commissaires pour l'examen de ce travail.

tions fournies par l'essence verte. On constate ainsi que les quatre premières fractions se montrent sensiblement neutres, tandis que toute l'acidité de l'échantillon étudié se retrouve dans le résidu. Ce résultat légitime donc le mode de calcul employé ci-dessus.

La composition et la coloration de cette essence verte s'expliquent du reste aisément. A la fin d'une distillation, il reste sur les parois du serpentín une partie de ses produits de queue ; au contact de l'air, ces produits, qui sont très acides, attaquent le cuivre et en dissolvent une petite quantité. Au commencement de la distillation suivante, les premières portions d'essence condensées lavent le serpentín, en entraînant avec elles tous ces produits. L'expérience montre en effet que la couleur verte est d'autant plus prononcée qu'il s'est écoulé plus de temps depuis la distillation précédente.

M. l'abbé Issaly fait don à la Société de 5 autres mémoires qui seront déposés aux Archives.

## Extension de la méthode d'intégration de Riemann au cas de plus de deux variables;

Par M. J. COULON

I. — La méthode d'intégration de Riemann et la méthode de Green sont naturellement appropriées à la résolution des problèmes fondamentaux de la physique mathématique. Mais, tandis que la dernière a pu être appliquée immédiatement au cas de plusieurs variables, il n'y a que peu d'essais pour étendre le procédé de Riemann (1). La cause en est sans doute à l'indécision qui a régné longtemps sur la notion de caractéristiques à un nombre quelconque de dimensions. En adoptant la définition de Beudon, nous nous proposons de donner pour le cas de trois variables des formules qui sont les analogues de celles de Riemann-Darboux.

II. — L'extension repose sur une formule remarquable qui met en évidence une propriété importante des caractéristiques.

Désignons par  $F(U)$  l'équation à trois variables :

$$(1) \quad F(U) = A \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + A' \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + A'' \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} + 2B \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial z} + 2B' \frac{\partial^2 U}{\partial z \partial x} \\ + 2B'' \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + 2C \frac{\partial U}{\partial x} + 2C' \frac{\partial U}{\partial y} + 2C'' \frac{\partial U}{\partial z} + DU;$$

nous représenterons par  $G(V)$  l'analogue de l'adjointe dans le cas de deux variables. Considérons un domaine  $D$  limité par une frontière  $F$ . Sous certaines conditions faciles à préciser on aura :

$$(2) \quad \int_D [VF(U) - UG(V)] d\omega \\ + \int_F \left[ \left( V \frac{\partial U}{\partial \nu} - U \frac{\partial V}{\partial \nu} \right)_i A_i + P_n U V \right] d\tau = 0.$$

(1) Volterra, Sur les vibrations des corps élastiques isotropes (*Acta mathematica*, t. XVIII, p. 161-231), et J. Leroux, Sur l'intégration des équations linéaires aux dérivées partielles (*Journ. de math.*, t. IV, 5<sup>e</sup> série, p. 387-422; 1898).

On a posé :

$$Pn = \Sigma \left( 2C - \frac{\partial A}{\partial x} - \frac{\partial B'}{\partial y} - \frac{\partial B'}{\partial z} \right) \frac{\partial x}{\partial n},$$

$$\Lambda^2 = 4 \Sigma \left( \frac{\partial A}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} + \frac{\partial B'}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} + \frac{\partial B'}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial n} \right)^2$$

et  $\frac{\partial H}{\partial v}$  représente la dérivée suivant une direction  $v$  que nous désignerons sous le nom de conormale<sup>(1)</sup> et dont la définition géométrique est la suivante : soit  $n$  la normale en un point de la frontière  $F$ ; considérons le cône :

$$\varphi = AX^2 + A'Y^2 + A'Z^2 + 2BYZ + 2B'ZX + 2B'XY$$

dont le sommet est en ce point, la conormale est la normale au plan diamétral de la direction  $n$  par rapport à ce cône.

III. — Nous appellerons surfaces caractéristiques de l'équation (1) les intégrales de

$$A \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)^2 + A' \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)^2 + A' \left( \frac{\partial f}{\partial z} \right)^2 + 2B \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial z} + 2B' \frac{\partial f}{\partial z} \frac{\partial f}{\partial x} + 2B' \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y} = 0$$

et bicaractéristiques<sup>(2)</sup> les caractéristiques de Cauchy de cette dernière équation. On reconnaît facilement que pour une frontière caractéristique la conormale coïncide avec la tangente à la bicaractéristique du point considéré et l'on est conduit au théorème suivant :

« La dérivée conormale en un point d'une<sup>(3)</sup> surface caractéristique est égale à la dérivée suivant la bicaractéristique. »

Rappelons que l'on peut toujours trouver une transformation ponctuelle telle que la surface caractéristique à point singulier se réduise pour le point  $(x_0, y_0, z_0)$  à un cône; par exemple, dans le cas où la surface est réelle, à la forme :

$$(\dot{x} - x_0)^2 + (\dot{y} - y_0)^2 - (z - z_0)^2 = 0.$$

(1) Voir M. R. D'Adhémar, Sur une classe d'équations aux dérivées partielles du second ordre (C. R. 11 février 1901). La construction que nous donnons coïncide avec celle qui est indiquée dans cette note pour les équations considérées.

(2) Cette dénomination est empruntée à M. J. Hadamard, Sur la propagation des ondes (B. S. M. F., t. XXIX).

(3) Voir la note citée de M. R. D'Adhémar, qui a énoncé ce théorème pour une équation particulière.

IV. — Appliquons la formule (2) au domaine D limité : 1° par la surface à point singulier (C) dont le sommet est en  $(x_0, y_0, z_0)$ ; 2° par une variété canale (R) de rayon infiniment petit et dont l'axe est intérieur au cône caractéristique, passe par le sommet; et, enfin 3°, par une surface (S) coupant la nappe du cône d'un même côté du sommet. Prenons pour U une intégrale de  $F(U) = 0$  dont on connaît les valeurs et celles de sa dérivée conormale sur (S). Quant à V, prenons une intégrale de l'adjointe  $G(V) = 0$ , dont on achèvera plus loin de préciser la valeur. La formule (2) deviendra :

$$(3) \quad \int_{S+C+R} \left[ \left( V \frac{\partial U}{\partial \nu} - U \frac{\partial V}{\partial \nu} \right) \Lambda + P_n UV \right] d\sigma = 0.$$

Transformons les intégrales étendues au cône et à la variété canale, lorsque le rayon de cette dernière tend vers zéro. Pour le cône, supposons que l'élément de surface soit mis sous la forme :

$$d\sigma = A dl du,$$

$l$  désignant une variable bicaractéristique. Soient  $\Gamma$  la ligne d'intersection de (S) et de la nappe considérée du cône (C), et  $\lambda$  la variable paramétrique qui définit la position d'un point sur l'axe de la surface canale. Nous supposons V tel que

1° Sur (c) :

$$2 \frac{\partial V}{\partial l} + V \left[ \frac{\partial}{\partial l} \text{Log}(A \Lambda) - \frac{P_n}{\Lambda} \right] = 0;$$

2° Sur (R) :

$$\lim r^2 V = 0, \quad \text{pour } \lim r = 0;$$

$$\lim r^2 \frac{\partial V}{\partial \nu} = \varphi(\lambda).$$

On aura, en passant à la limite et désignant par  $\lambda_0$  et  $\lambda_1$  les valeurs de  $\lambda$  qui correspondent au point  $M_0$  et au point d'intersection avec (S) et par  $\Omega$ , une constante :

$$(I) \quad \Omega \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} \varphi(\lambda) U(x, y, z) d\lambda \\ = \int_{\Gamma} (A \Lambda V U) du + \int_S \left[ \left( V \frac{\partial U}{\partial \nu} - U \frac{\partial V}{\partial \nu} \right) \Lambda + P_n UV \right] d\sigma.$$

Si l'on effectue l'inversion de l'intégrale qui figure au premier membre, on aura :  $U_0(x_0, y_0, z_0)$  en fonction des valeurs prises par  $U$  et sa dérivée conormale sur  $S$ .

V. — La formule (1) donne une fonction du point  $M_0(x_0, y_0, z_0)$ ; la formule suivante nous donnera une fonction de ligne.

Considérons dans l'espace une ligne  $L$  et le domaine  $D$  limité par la surface  $(S)$  précédente, et les deux nappes caractéristiques  $(c_1)$  et  $(c_2)$  qui se croisent sur  $L$ . Soient  $\Gamma_1$  et  $L_1$  les intersections de  $(S)$  avec  $(c_1)$  et  $(c_2)$  et représentons encore par  $\lambda$  le paramètre qui définit la position d'un point sur  $L$ . Sur la caractéristique  $(c_1)$  l'élément de surface pourra se mettre sous la forme :

$$d\sigma_1 = A_1 d\lambda dl_1$$

et sur  $(c_2)$  on aura :

$$d\sigma_2 = A_2 d\lambda dl_2$$

où  $l_1$  et  $l_2$  désignent encore des variables bicaractéristiques. Prenons pour  $V$  une fonction telle que :

1° Dans le domaine  $D$  et sur la frontière :

$$G(V) = 0$$

2° Sur  $(C_1)$  :

$$2\frac{\partial V}{\partial l_1} + V\left[\frac{\partial}{\partial l_1} \text{Log}(A_1 A_1) - \frac{P}{A_1}\right] = 0;$$

3° Sur  $(C_2)$  :

$$\frac{\partial V}{\partial l_2} + V\left[\frac{\partial}{\partial l_2} \text{Log} A_2 A_2 - \frac{P}{A_2}\right] = 0.$$

Dans ces conditions on aura :

$$\begin{aligned} & \text{(II)} \quad \int_L UV(A_1 A_1 + A_2 A_2) d\lambda \\ &= \int_{\Gamma_1} UV A_1 A_1 d\lambda + \int_{\Gamma_2} UV A_2 A_2 d\lambda + \int_L \left[ \left( V \frac{\partial U}{\partial v} - U \frac{\partial V}{\partial v} \right) \Lambda + PUV \right] d\sigma. \end{aligned}$$

VI. — Il reste à démontrer l'existence des fonctions  $V$  satisfaisant aux conditions indiquées.

Pour le deuxième cas, cela résulte immédiatement de la possibilité de trouver une intégrale prenant des valeurs données sur deux nappes caractéristiques qui se croisent.

Dans le premier, on peut s'appuyer sur la forme particulière donnée à la surface à point singulier pour chercher une solution de la forme

$$\varphi(\sqrt{x^2 + y^2}, z) \psi(x, y, z).$$

$\varphi$  satisfaisant aux conditions et  $\psi$  désignant une fonction holomorphe. Nous nous proposons de revenir sur ce dernier point.

La marche que nous venons de suivre s'étend au cas de  $n$  variables. Mais alors la méthode de Riemann conduit à la considération de  $(n - 1)$  sortes d'intégrales.

## **Sur l'essai technique de l'essence de térébenthine des Landes.**

### **V. Recherche réfractométrique des adultérants anormaux peu volatils;**

Par MM. VÈZES et M. MOULINE

I. — Par opposition aux adultérants normaux de l'essence de térébenthine (huile de résine, colophane), qui s'y trouvent contenus par le fait même de sa fabrication, nous appelons adultérants anormaux les matières que l'on rencontre quelquefois dans l'essence livrée à la consommation par le commerce de détail, et qui ne peuvent s'y trouver que par le fait d'une addition frauduleuse. Les adultérants anormaux possibles sont définis par une double condition : 1° ils doivent pouvoir être mélangés à l'essence sans en modifier sensiblement l'aspect ; 2° leur prix doit être assez inférieur à celui de l'essence (qui oscille généralement, depuis quelques années, entre 50 et 100 francs les 100 kilogrammes), pour que leur addition à l'essence procure au fraudeur un bénéfice appréciable.

Ces deux conditions ne se trouvent réalisées que par un nombre très restreint de substances : nous allons indiquer les caractères réfractométriques qui permettent de constater leur présence dans un échantillon donné d'essence de térébenthine. La méthode et les notations employées dans cette étude sont celles déjà indiquées dans nos communications antérieures. (Soc. des Sc. phys. et nat. de Bordeaux, 18 avril et 2 mai 1901).



II. HUILE DE PÉTROLE. — Prix moyen, de 30 à 40 francs les 100 kilogrammes. Des mélanges d'essence de térébenthine rectifiée et d'huile de pétrole ont donné les résultats suivants :

	Mélanges à			
	0 0/0	2 0/0	6 0/0	10 0/0
$n_1$ . . . . .	1,4652	1,4646	1,4634	1,4623
$n_2$ . . . . .	1,4653	1,4652	1,4647	1,4644
$n_3$ . . . . .	1,4659	1,4656	1,4652	1,4651
$n_4$ . . . . .	1,4666	1,4661	1,4660	1,4658
$n_5$ . . . . .	1,4691	14,683	1,4670	1,4654
$N_c$ . . . . .	1,4664	1,4660	1,4653	1,4646
$N$ . . . . .	1,4666	1,4659	1,4652	1,4644
$N - N_c$ . . . . .	+ 0,0002	- 0,0001	- 0,0001	- 0,0002
$\Delta$ . . . . .	0,0032	0,0027	0,0018	0,0003
$\varnothing$ . . . . .	0,0007	0,0010	0,0018	0,0028
$L$ . . . . .	154-157	151-158	150-159	150-161

De la comparaison de ces nombres résultent les conclusions suivantes :

1° Les indices de chacune des cinq fractions vont en diminuant à mesure qu'augmente la dose de pétrole contenue dans l'essence. Mais cette diminution, très faible pour les fractions 2, 3, 4, est, au contraire, notable pour les deux fractions extrêmes. On peut en conclure qu'il passe du pétrole dans chacune des cinq fractions, très peu dans les trois fractions centrales, une plus forte quantité dans les fractions 1 et 5.

C'est bien là ce que permettait de prévoir l'étude préalable de l'huile de pétrole employée. Un fractionnement de cette huile a donné en effet :

3 0/0 passant au-dessous de 150°, d'indice . .	1,4170
2,4 0/0 passant entre 150° et 160°, d'indice . .	1,4252
94,6 0/0 passant au-dessus de 160°, d'indice . .	1,4523

2° Le relèvement  $\Delta$  de l'indice de la cinquième fraction est donc assez notablement diminué par l'addition d'huile de pétrole. A ce point de vue, l'effet de cet adultérant est inverse de celui des adultérants normaux, et empêche leur dosage par la méthode indiquée antérieurement.

3° Au contraire, tandis que les adultérants normaux ne font subir aucune variation à l'abaissement  $\delta$  de l'indice de la première fraction, l'addition de pétrole fait croître la valeur de  $\delta$  proportionnellement à la quantité de pétrole ajoutée. On peut écrire en effet, en appelant P la proportion centésimale de pétrole contenue dans l'essence,

$$P = \frac{\delta - 0,0007}{0,0002},$$

relation qui donne :

	2 0/0	6 0/0	10 0/0
$\delta$ calculé . . . .	0,0011	0,0019	0,0027
$\delta$ trouvé . . . .	0,0010	0,0018	0,0028

III. — HUILE DE PÉTROLE RECTIFIÉE. — Vendue dans le commerce sous les noms de luciline, saxolène, oriflamme, etc. Prix moyen, de 45 à 55 francs les 100 kilogrammes.

Des mélanges d'essence de térébenthine rectifiée et de luciline ont donné les résultats suivants :

	Mélanges à			
	0 0/0	2 0/0	6 0/0	10 0/0
$n_1$ . . . . .	1,4652	1,4646	1,4636	1,4626
$n_2$ . . . . .	1,4653	1,4652	1,4646	1,4644
$n_3$ . . . . .	1,4659	1,4658	1,4652	1,4646
$n_4$ . . . . .	1,4666	1,4660	1,4657	1,4649
$n_5$ . . . . .	1,4691	1,4682	1,4641	1,4614
$N_c$ . . . . .	1,4664	1,4660	1,4646	1,4636
$N$ . . . . .	1,4666	1,4659	1,4646	1,4632
$N - N_c$ . . . +	0,0002	0,0001	0,0000	0,0004
$\Delta$ . . . . .	0,0032	0,0024	0,0011	0,0032
$\delta$ . . . . .	0,0007	0,0012	0,0016	0,0020
$L$ . . . . .	154-157	153-159	152-160	144-162

On voit par là que les caractères réfractométriques de la luciline sont à peu près les mêmes que ceux de l'huile de pétrole ordinaire; la diminution de  $\Delta$  y est plus accentuée, mais l'accroissement de  $\delta$  est à peu près le même.

IV. — WHITE SPIRIT, OU HUILE DE SCHISTE. — Prix moyen, 40 à 60 francs les 100 kilogrammes. Son mélange avec l'essence donne les résultats suivants :

	Mélanges à				
	0 0/0	2 0/0	4 0/0	6 0/0	10 0/0
$n_1$ . . .	1,4652	1,4632	1,4611	1,4597	1,4552
$n_2$ . . .	1,4653	1,4649	1,4646	1,4639	1,4628
$n_3$ . . .	1,4659	1,4654	1,4652	1,4647	1,4641
$n_4$ . . .	1,4666	1,4660	1,4659	1,4654	1,4648
$n_5$ . . .	1,4691	1,4685	1,4673	1,4662	1,4644
$N_c$ . . .	1,4664	1,4656	1,4648	1,4640	1,4623
$N$ . . .	1,4666	1,4654	1,4646	1,4638	1,4619
$N - N_c$ . . .	+ 0,0002	- 0,0002	- 0,0002	- 0,0002	- 0,0004
$\Delta$ . . .	0,0032	0,0031	0,0022	0,0015	0,0003
$\delta$ . . .	0,0007	0,0022	0,0041	0,0050	0,0089
$L$ . . .	154-157	154-158	149-158	149-158	149-158

Ces résultats sont, dans leur ensemble, analogues à ceux que fournissent les deux adultérants précédemment étudiés. La diminution de  $\Delta$  est à peu près la même que pour l'huile de pétrole ordinaire; mais l'augmentation de  $\delta$  devient beaucoup plus forte. Ceci s'explique par la présence, dans le White Spirit, d'une grande quantité de produits volatils relativement peu réfringents : son fractionnement donne en effet :

45,6 0/0 passant au-dessous de 150°, d'indice . . . 1,4090

8,8 0/0 passant entre 150° et 160°, d'indice . . . 1,4189

45,6 0/0 passant au-dessus de 160°, d'indice . . . 1,4375

La valeur de  $\delta$  varie assez régulièrement avec la proportion centésimale  $W$  de White Spirit mélangé à l'essence, pour qu'il soit possible d'en déduire une méthode de dosage de ce produit dans un mélange ne contenant aucun autre adultérant anormal : on peut, en effet, représenter cette variation par la formule :

$$(1) \quad W = \frac{\delta - 0,0007}{0,0008}$$

qui donne

	2 0/0	4 0/0	6 0/0	10 0/0
$\delta$ calculé . .	0,0023	0,0039	0,0055	0,0087
$\delta$ trouvé . .	0,0022	0,0041	0,0050	0,0089

On peut, d'autre part, bien qu'avec une approximation moindre, relier  $W$  à  $\Delta$  par la relation :

$$(2) \quad W = \frac{0,0032 - \Delta}{0,0003}$$

qui donne

	2 0/0	4 0/0	6 0/0	10 0/0
$\Delta$ calculé . .	0,0026	0,0020	0,0014	0,0002
$\Delta$ trouvé . .	0,0031	0,0022	0,0015	0,0003

Il est possible, par conséquent, de faire l'analyse réfractométrique complète d'un mélange contenant seulement des adultérants normaux et du White Spirit : la formule précédente donnant la variation de  $\Delta$  due au White Spirit, on en déduira par différence celle qu'il convient d'attribuer aux adultérants normaux, et, par suite, le dosage de ces derniers.

Voici, à titre d'exemple et pour montrer quel degré d'exactitude on peut attendre de ce mode de dosage, les résultats qu'a fournis son application à une série de mélanges synthétiques d'essence rectifiée, d'huile fine de résine et de White Spirit :

	Mélanges contenant			
	Huile fine de résine.	2 0/0	6 0/0	10 0/0
	White Sirit . . . . .	2 0/0	6 0/0	10 0/0
		—	—	—
$\Delta$ trouvé . . . . .		0,0105	0,0258	0,0399
$\delta$ trouvé. . . . .		0,0026	0,0066	0,0094
W, déduit de $\delta$ par la relation (1) . . . .		2,3	6,5	10,9
$\Delta$ de l'essence rectifiée. . . . .		0,0032	0,0032	0,0032
Abaissement résultant de W, soit $W \times 0,0003$ . .		0,0007	0,0019	0,0033
Valeur de $\Delta$ due au White Spirit seul : $\Delta_W$ .		0,0025	0,0013	—0,0001
Relèvement de $\Delta$ dû à l'huile : $\Delta_H = \Delta$ trouvé — $\Delta_W$ .		0,0080	0,0245	0,0400
Proportion d'huile H qui s'en déduit : $H = \frac{\Delta_H}{0,0037}$ .		2,2	6,6	10,8

On voit que si ce mode de calcul fournit une indication sur la quantité approximative d'huile de résine et de White Spirit contenue dans le mélange étudié, il n'en fournit pas la mesure très exacte.

Un mode de calcul analogue pourrait évidemment être appliqué aux mélanges contenant, avec des adultérants normaux, soit du pétrole, soit de la luciline; mais, vu la faiblesse des variations de  $\delta$  que fournissent ces substances, le résultat en serait encore plus incertain. Il n'y a donc lieu de demander à la méthode réfractométrique, pour de tels mélanges, que des indications qualitatives relatives à la présence ou à l'absence d'adultérants anormaux dans l'essence examinée.

## Sur l'essai technique de l'essence de térébenthine des Landes.

### VI. Recherche réfractométrique des adultérants anormaux très volatils;

Par MM. M. VÈZES et M. MOULINE

A côté des adultérants anormaux de l'essence de térébenthine étudiés dans la communication qui précède (huile de pétrole, luciline, White Spirit), qui sont en majeure partie moins volatils que l'essence, et, par suite, se retrouvent principalement dans le résidu de son fractionnement, il reste à citer une série d'adultérants anormaux qui sont, au contraire, en majeure partie, sinon en totalité, plus volatils que l'essence, de telle sorte qu'ils se concentrent dans les premiers produits de sa distillation fractionnée. Ce sont l'essence de pétrole (prix moyen, 50 à 60 fr. les 100 kil.), l'éther de pétrole (50 à 60 fr.), la benzine (40 à 50 fr.), le sulfure de carbone (50 à 60 fr.).

I. ESSENCE DE PÉTROLE. — Son mélange en diverses proportions avec l'essence de térébenthine rectifiée a donné les résultats suivants :

	Mélanges à			
	0 0/0	2 0/0	6 0/0	10 0/0
$n_1$ . . . . .	1,4652	1,4606	1,4504	1,4394
$n_2$ . . . . .	1,4654	1,4657	1,4646	1,4632
$n_3$ . . . . .	1,4659	1,4659	1,4652	1,4649
$n_4$ . . . . .	1,4665	1,4667	1,4661	1,4659
$n_5$ . . . . .	1,4702	1,4717	1,4717	1,4714

	Mélanges à			
	0 0/0	2 0/0	6 0/0	10 0/0
N <sub>c</sub> . . . . .	1,4666	1,4661	1,4636	14,610
N . . . . .	1,4666	1,4665	1,4635	1,4607
N — N <sub>c</sub> . . .	0,0000	+ 0,0004	— 0,0001	— 0,0003
Δ . . . . .	0,0043	0,0058	0,0065	0,0065
δ . . . . .	0,0007	0,0053	0,0148	0,0255
L . . . . .	152-158	70-160	50-159	40-159

L'essence de pétrole employée pour ces mélanges passe complètement à la distillation entre 30° et 130°; son indice est 1,4050. Cela étant, on devrait s'attendre à retrouver la totalité de cet adultérant dans la première fraction, et à obtenir pour l'indice  $n_1$  de cette fraction un abaissement croissant avec la quantité d'essence de pétrole employée. C'est bien là, en effet, le résultat principal de l'addition d'essence de pétrole; mais, en outre, comme on le voit par les variations, généralement assez faibles, que subissent aussi les indices  $n_2$ ,  $n_3$ ,  $n_4$  et surtout  $n_5$ , il reste un peu d'essence de pétrole dans les quatre dernières fractions.

La proportion centésimale EsP d'essence de pétrole contenue dans une essence de térébenthine ne contenant pas d'autres adultérants anormaux, peut être approximativement déduite de la valeur observée pour  $\delta$ , par la relation

$$\text{EsP} = \frac{\delta - 0,0007}{0,0024}$$

qui donne :

	2 0/0	6 0/0	10 0/0
δ calculé . . . .	0,0055	0,0151	0,0247
δ trouvé . . . . .	0,0053	0,0148	0,0255

Il est à remarquer enfin que l'essence de pétrole abaisse très notablement la température initiale d'ébullition de l'essence de térébenthine : une addition de 1 0/0 suffit pour que la distillation commence à une température assez basse pour ne laisser aucun doute sur la présence d'un adultérant anormal très volatil.

II. ETHER DE PÉTROLE. — Densité 0,700, indice 1,3672; passe totalement à la distillation entre 25° et 85°. Son mélange en diverses pro-

portions avec l'essence de térébenthine rectifiée donne les résultats suivants :

	Mélanges à			
	0 0/0	2 0/0	6 0/0	10 0/0
$n_1$ (1) . . . .	1,4652	1,4608	1,4504	1,4385
$n_2$ . . . . .	1,4654	1,4660	1,4659	1,4665
$n_3$ . . . . .	1,4659	1,4664	1,4663	1,4662
$n_4$ . . . . .	1,4665	1,4672	1,4672	1,4672
$n_5$ . . . . .	1,4702	1,4753	1,4752	1,4756
$N_c$ . . . . .	1,4666	1,4671	1,4650	1,4626
$N$ . . . . .	1,4666	1,4664	1,4655	1,4628
$N - N_c$ . . .	0,0000	- 0,0007	+ 0,0005	+ 0,0002
$\Delta$ . . . . .	0,0043	0,0089	0,0089	0,0094
$\delta$ . . . . .	0,0007	0,0056	0,0159	0,0277
$L$ . . . . .	152-158	40-159	30-159	27-160

On voit que l'éther de pétrole donne lieu à des phénomènes tout à fait analogues à ceux que fournit l'essence de pétrole. En particulier, la proportion centésimale EtP d'éther de pétrole, contenue dans une essence de térébenthine ne contenant pas d'autres adullérants anormaux, peut, ici encore, être approximativement déduite de la valeur trouvée pour  $\delta$  par la relation

$$\text{EtP} = \frac{\delta - 0,0007}{0,0026}$$

qui donne :

	2 0/0	6 0/0	10 0/0
$\delta$ calculé . . . .	0,0059	0,0163	0,0267
$\delta$ trouvé . . . .	0,0056	0,0159	0,0277

Enfin, plus encore que l'essence de pétrole, l'éther de pétrole abaisse la température initiale d'ébullition de l'essence de térébenthine. Même introduits dans cette essence à la faible dose de 1 0/0, l'éther et

(1) La mesure de  $n$ , comporte ici des difficultés spéciales, provenant de la grande volatilité de l'éther de pétrole : l'introduction de la goutte d'épreuve dans le réfractomètre et la fermeture de cet appareil doivent être opérées très rapidement, sinon l'éther de pétrole s'évapore, et l'on trouve un indice trop fort.

Il en est de même, quoique à un degré moindre, avec l'essence de pétrole.

l'essence de pétrole seront ainsi faciles à déceler, au cours du fractionnement, par la température initiale de la distillation, et par l'odeur caractéristique des premières portions du produit distillé. Reconnus ainsi qualitativement, ils pourront, si l'essence examinée ne contient pas d'autres adultérants anormaux, être dosés ensemble, avec une approximation de 1 0/0, par l'application de la formule :

$$E = \frac{\delta - 0,0007}{0,0025}$$

qui caractérise ainsi l'ensemble des pétroles commerciaux très volatils.

III. BENZINE DE HOUILLE. — Densité 0,820, indice 1,4929; donne à la distillation 83 0/0 passant entre 80° et 110°, et 17 0/0 passant entre 110° et 120°.

	Mélanges à			
	0 0/0	2 0/0	6 0/0	10 0/0
$n_1$ . . . . .	1,4652	1,4669	1,4704	1,4747
$n_2$ . . . . .	1,4653	1,4657	1,4659	1,4666
$n_3$ . . . . .	1,4659	1,4659	1,4657	1,4659
$n_4$ . . . . .	1,4666	1,4664	1,4662	1,4661
$n_5$ . . . . .	1,4691	1,4687	1,4689	1,4687
$N_c$ . . . . .	1,4664	1,4667	1,4674	1,4684
$N$ . . . . .	1,4666	1,4666	1,4673	1,4682
$N - N_c$ . . . . .	+ 0,0002	- 0,0001	- 0,0001	- 0,0002
$\Delta$ . . . . .	0,0032	0,0028	0,0032	0,0028
$\delta$ . . . . .	0,0007	- 0,0010	- 0,0047	- 0,0088
$L$ . . . . .	154-157	142-158	122-157	120-158

Il résulte de ces nombres que, comme on pouvait le prévoir, la benzine se concentre entièrement dans la première fraction. Sa présence, même à la faible dose de 1 0/0, suffit pour abaisser au-dessous de 150° la température initiale de la distillation; l'odeur caractéristique des premières gouttes du produit distillé, leur transformation en aniline par les réactions usuelles, permettent de faire aisément la reconnaissance qualitative de la benzine.

Au point de vue quantitatif, son indice étant supérieur à celui de l'essence, elle donne lieu à un relèvement de l'indice  $n_1$  qui permet



de la doser. Si l'on désigne par B la proportion centésimale de benzine dans le mélange, exempt d'autres adu'térants anormaux, qui fournit la différence  $\delta = n_s - n_1$ , on a :

$$B = \frac{0,0007 - \delta}{0,0009},$$

relation qui donne :

	2 0/0	6 0/0	10 0/0
$\delta$ calculé . . . .	— 0,0011	— 0,0047	— 0,0083
$\delta$ trouvé . . . .	— 0,0010	— 0,0047	— 0,0088

D'autre part, la présence de benzine dans une essence (ne contenant pas d'autres adu'térants anormaux) ne met aucun obstacle au dosage des adu'térants normaux par la méthode indiquée antérieurement, puisque ce dosage repose sur la mesure de  $\Delta$ , sur la valeur duquel la benzine n'a pas d'influence.

IV. SULFURE DE CARBONE. — Indice 1,6237; passe complètement à la distillation de 47° à 50°.

	Mélanges à			
	0 0/0	2 0/0	6 0/0	10 0/0
$n_1$ . . . . .	1,4652	1,4738	1,4923	1,5109
$n_2$ . . . . .	1,4654	1,4652	1,4655	1,4653
$n_3$ . . . . .	1,4659	1,4658	1,4659	1,4657
$n_4$ . . . . .	1,4665	1,4665	1,4665	1,4663
$n_5$ . . . . .	1,4702	1,4704	1,4710	1,4720
$N_c$ . . . . .	1,4666	1,4683	1,4722	1,4760
$N$ . . . . .	1,4666	1,4686	1,4723	1,4759
$N - N_c$ . . .	0,0000	+ 0,0003	+ 0,0001	— 0,0001
$\Delta$ . . . . .	0,0043	0,0046	0,0051	0,0063
$\delta$ . . . . .	0,0007	— 0,0080	— 0,0264	— 0,0452
L . . . . .	152-158	53-158	47-158	50-158

Comme on le voit par ces nombres, le sulfure de carbone se comporte comme la benzine, mais d'une façon encore plus nette, grâce à sa grande volatilité et à la valeur très notable de son indice.

Il se concentre à peu près totalement dans la première fraction, et

abaisse la température initiale de distillation d'une façon telle, qu'il sera aisément décelé, même à une dose inférieure à 1 0/0; ce caractère, joint à l'odeur des premières gouttes du produit distillé, permettra de reconnaître immédiatement sa présence.

La proportion centésimale S de sulfure de carbone, existant dans une essence de térébenthine ne contenant pas d'autres adultérants anormaux, se déduira de la valeur observée pour  $\delta$  par la relation

$$S = \frac{0,0007 - \delta}{0,0046}$$

qui donne :

	2 0/0	6 0/0	10 0/0
$\delta$ calculé. . . .	— 0,0085	— 0,0269	— 0,0453
$\delta$ trouvé . . . .	— 0,0080	— 0,0264	— 0,0452

Enfin, la variation que la présence de sulfure de carbone fait subir à  $\Delta$  est assez faible pour ne pas introduire d'erreur de plus de 1/2 0/0 dans le dosage des adultérants normaux dans une essence ne contenant pas d'autre adultérant anormal que ce sulfure.

V. En résumé, on voit que tous les adultérants anormaux influent sur l'indice de la première fraction de manière à donner à la différence  $n_2 - n_1 = \delta$  une valeur soit négative, soit positive et notable; que, de plus, un certain nombre d'entre eux abaissent au-dessous de 150° la température initiale de la distillation.

L'absence d'adultérants anormaux dans une essence donnée sera donc définie par les deux caractères suivants :

1° La valeur de  $\delta$  doit être comprise entre 0,0000 et + 0,0010;

2° La distillation ne doit pas commencer au-dessous de 150°.

Si l'on ajoute à ces conditions celles qui sont relatives aux adultérants normaux (Soc. des Sc. phys. et nat. de Bordeaux, 2 mai 1901) :

$$\Delta < 0,0125 \quad \text{et} \quad A < 1,0,$$

on aura l'ensemble des conditions que doit réaliser, d'après nos recherches, une essence de térébenthine landaise pour pouvoir être considérée comme loyale et marchande.

## Sur le Dépresseur de la mâchoire inférieure du *Chrysotis amazone* (*Chrysotis amazonicus*, L.);

Par J. CHAINE.

---

Le Dépresseur de la mâchoire inférieure est un muscle qui, dans certains ordres de Vertébrés, va de la région occipitale à la portion de la mandibule qui est située en arrière de l'articulation de celle-ci avec l'os carré.

Ce muscle présente, dans l'ordre des Oiseaux, une grande diversité de constitution. Il peut ne former qu'une masse musculaire unique ou bien être divisé en deux ou trois faisceaux plus ou moins distincts les uns des autres, mais ayant entre eux des rapports immédiats. Enfin, un autre caractère important de cette formation musculaire, chez ces êtres, est que, vers sa région interne, elle présente, le plus souvent, une formation tendineuse dont l'importance varie avec les espèces.

Chez le *Chrysotis amazone* (*Chrysotis amazonicus*, L.), le Dépresseur de la mâchoire inférieure s'écarte complètement de ce type général. Il se compose de quatre parties différentes.

1<sup>o</sup> La première partie, la plus superficielle, est la partie la plus importante du muscle. Ce feuillet, de forme quadrilatère, est très mince vers sa partie supérieure, plus épais vers le bas. Il recouvre, en arrière, en partie, l'orifice externe du canal auditif.

L'insertion supérieure aponévrotique, se fait sur l'occipital latéral suivant une crête osseuse très développée dont la direction est à peu près horizontale. De cette ligne d'insertion, les fibres du muscle, dont la direction est verticale, viennent se fixer sur le bord supérieur de l'apophyse externe que forme l'os articulaire en arrière de l'articulation de la mandibule avec l'os carré. Chez les Perroquets, cette apophyse est particulièrement développée.

2<sup>o</sup> La deuxième partie du muscle prend naissance, au niveau du crâne, sur le sommet de l'apophyse de l'occipital latéral, encore appelée apophyse mamillaire de l'occipital par Nitzsch, ainsi que sur toute la moitié postérieure de la longueur de la crête osseuse qui, de cette apophyse, se dirige obliquement en avant et en dedans.

De cette ligne d'insertion supérieure, ce feuillet se dirige obliquement en bas et en dehors et vient ordinairement se terminer en s'insérant sur le bord supérieur de l'apophyse externe de l'os articulaire, en dedans du feuillet superficiel.

Il arrive assez communément que cette deuxième portion du muscle, au lieu de se fixer sur cette crête osseuse, s'unit avec le feuillet superficiel, le long de la face interne de celui-ci; de sorte qu'alors ces deux portions du muscle ont leurs insertions inférieures confondues. La deuxième portion du muscle est, dans tous les cas, séparée de la première, en haut, par un espace assez large; ce n'est qu'en bas qu'elles sont en contact.

Dans cette espèce, la deuxième partie du Dépresseur de la mâchoire inférieure est, ordinairement, essentiellement de nature aponévrotique. Cependant, sur un sujet, mais d'un côté seulement, j'ai constaté que cette deuxième partie du Dépresseur était non aponévrotique, mais musculaire sur une très petite étendue. Ce petit faisceau musculaire venait s'unir au feuillet superficiel.

Cette deuxième portion du Dépresseur n'est pas décrite par les auteurs qui ont étudié la musculature des Perroquets; l'étude comparée du Dépresseur de la mâchoire inférieure chez les Oiseaux m'a permis de considérer cette formation aponévrotique comme représentant un feuillet musculaire existant normalement chez presque tous les autres Oiseaux.

3<sup>o</sup> La troisième portion du Dépresseur est un faisceau entièrement musculaire, assez faible, à direction légèrement oblique de haut en bas et d'avant en arrière.

Elle s'insère d'une part sur le sommet de l'apophyse occipitale et un peu sur la crête qui prolonge cette apophyse en avant. Cette insertion est donc semblable à celle que présente la deuxième portion, mais moins étendue; elle est située en dedans de cette dernière. L'insertion inférieure, charnue, se fait sur la partie postérieure de la crête de l'apophyse interne de l'os articulaire.

Cette portion du muscle n'a aucun rapport de contact avec les deux précédentes; elle en est, au contraire, très séparée.

4<sup>o</sup> En avant de la troisième portion se trouve une formation tendineuse qui rappelle en tous points le tendon du Dépresseur de beau-

coup d'autres Oiseaux, mais qui est, ici, complètement séparée des autres parties du muscle.

Le tendon s'insère, d'une part, sur la partie antérieure de la crête qui prolonge, en avant, l'apophyse occipitale et d'autre part sur la partie également la plus antérieure de la crête de l'apophyse interne de l'os articulaire. Il est oblique de haut en bas et d'avant en arrière et présente une largeur d'environ un millimètre.

Les troisième et quatrième portions sont séparées l'une de l'autre dans leur partie supérieure par une distance d'environ un millimètre à un millimètre et demi ; en bas, au contraire, elles sont contiguës, de sorte que leurs insertions inférieures se font directement suite. Il arrive même, parfois, qu'à ce niveau, les deux formations sont réunies l'une à l'autre par une petite aponévrose.

En résumé, le Dépresseur de la mâchoire inférieure du *Chrysotis amazone* diffère de celui des autres Oiseaux en ce que les différents faisceaux qui le constituent (musculaires, tendineux ou aponévrotique) sont très séparés les uns des autres, qu'ils ne présentent plus aucun rapport entre eux, de sorte que l'observateur non prévenu pourrait les considérer comme des muscles distincts et non comme les faisceaux d'un même muscle.

## Sur une nouvelle classe de corps ;

Par M. E. VIGOUROUX.

De même que le carbone et l'azote, le silicium et l'aluminium ne présentent pas d'affinités marquées l'un pour l'autre : si, après les avoir mis en présence, on les chauffe fortement et qu'on les examine ensuite, dès qu'ils sont revenus à la température ordinaire, on remarque qu'ils ne paraissent pas combinés, bien qu'intimement associés ; mais, si l'on fait intervenir certains corps, des oxydes métalliques par exemple, leur union s'effectue avec formation de composés de formule  $\text{Si}^x\text{Al}^y\text{M}^z$  que j'appellerai *silico-aluminures métalliques*. (M représente un métal quelconque et  $x, y, z$  les proportions à déterminer des trois éléments.)

J'ai été amené à la découverte de ces corps en cherchant à produire du siliciure de molybdène cristallisé, sans l'intervention du four électrique. Au lieu de faire réagir, dans ce foyer, le métal, ou son oxyde, sur le silicium libre, j'utilisais ce dernier à l'état naissant, c'est-à-dire que je profitais de la grande quantité de chaleur dégagée par l'aluminium à l'instant où il exerce son pouvoir réducteur. Je chauffais donc ce métal en excès avec du fluosilicate de potassium mélangé d'oxyde de molybdène, les deux corps étant en poudre. — Après réaction et refroidissement, le fond du creuset contenait, sous forme de culot, une sorte d'alliage dans lequel l'analyse brute décelait la présence d'aluminium et de silicium en abondance et de molybdène en petite quantité. Par des traitements à l'acide chlorhydrique étendu d'abord, à la lessive de soude ensuite, je détruisais successivement l'aluminium et le silicium qui pouvaient s'y trouver à l'état libre et il me restait finalement une poudre métallique, en faible quantité parfois, cristalline généralement, qui n'était pas le siliciure cherché, mais bien un silico-aluminure. L'analyse, répétée, en effet, sur les particules cristallines finement pulvérisées et épuisées par les deux réactifs précédents, indiquait encore la présence de ces trois éléments qui ne pouvaient exister, dans ces conditions, qu'à l'état combiné. En traitant, de la même façon, d'autres oxydes métalliques, je formais, de même, des silico-aluminures de tungstène, de vanadium, d'uranium, de titane, de chrome, de fer, de nickel, de cobalt, de manganèse, etc. — On peut dire que la plupart des métaux sont susceptibles de donner naissance à des silico-aluminures ; il n'y a guère que le plomb, l'étain, l'antimoine, le bismuth qui, jusqu'ici, ne m'aient pas fourni de tels composés.

Une fois l'existence de ces corps établie, il a été naturel de chercher leurs différents modes de production. J'ai pu les obtenir : 1° en chauffant ensemble, au four à réverbère, les trois éléments à l'état libre ; 2° en réduisant un silicate par l'aluminium et en provoquant la réaction par un procédé quelconque ; c'est ainsi que peut se former un silico-aluminure de fer ; 3° en faisant réagir l'aluminium sur le fluosilicate de potassium mélangé avec des métaux, des oxydes, des sulfures ou d'autres substances métalliques ; la plupart des silico-aluminures ont été obtenus de cette façon. — Pour les isoler, il est préférable de traiter, par la lessive de soude, l'alliage formé ; on le dépouille ainsi de l'aluminium et du silicium libres simultanément, tout en évitant

d'altérer ceux des silico-aluminures qui seraient attaquables par les acides étendus.

Leurs principales propriétés permettent de les ranger à côté des siliciures dont ils possèdent l'éclat métallique; comme eux, ils sont généralement lourds, durs et cassants. Le four à réverbère peut en fondre un certain nombre et les faire passer à l'état cristallisé. Si, jusqu'à ce jour, quelques-uns n'ont pas été obtenus dans ces conditions, tels les silico-aluminures de fer, la plupart, du moins, ont pu être amenés à présenter des formes cristallines parfaitement nettes qu'il sera facile de déterminer par les méthodes ordinaires. Ce sont, par exemple, les silico-aluminures de chrome, de molybdène, de tungstène, de vanadium, d'uranium, de titane, etc. Tous résistent à l'action des alcalis en solution; certains s'attaquent par les acides étendus, mais la plupart sont réfractaires à l'action des acides, même concentrés; il n'y a guère que l'acide fluorhydrique qui arrive à les détruire presque tous.

En terminant, je ferai les remarques suivantes :

1° Il est probable que certains métaux, tels que le titane, que l'on croyait avoir isolés à l'état fondu, avant l'apparition du four électrique, étaient en réalité, des silico-aluminures (ou même des siliciures) dus à ce que le corps réducteur agissait sur l'oxyde métallique à la faveur des substances argileuses constituant les parois plus ou moins réfractaires des creusets, parois qui entraient en combinaison avec le métal à l'état naissant.

2° Il est possible qu'un grand nombre de métaux aient existé sous forme de silico-aluminures au sein du globe terrestre, lorsque ce dernier se trouvait à l'état incandescent. Plus tard, ils auraient été détruits sous l'influence de certains agents, de la vapeur d'eau par exemple, et auraient contribué à former ces nombreuses substances minérales dans lesquelles les trois éléments se trouvent unis avec l'oxygène en proportions variables.

3° Certains silico-aluminures paraissent dégager de l'hydrogène silicié, sous l'action des acides hydratés; or, la connaissance des différents siliciures d'hydrogène présente une grande importance puisqu'elle permettra d'édifier synthétiquement la chimie organique du silicium.

## Sur le Paramètre de l'Univers;

Par M. P. BARBARIN.

Dans le nombre infini des systèmes de géométrie théoriquement possibles, aucun ne présente, plus que tous les autres, un caractère absolu de nécessité *a priori*; au milieu d'eux, le choix du géomètre est complètement libre; mais le physicien doit se poser cette question : Dans la partie de l'univers directement accessible à nos mesures, quel est le système de géométrie qui paraît réalisé, ou du moins quel est celui dont ces mesures se rapprochent le plus ?

Jusqu'ici c'est celui d'Euclide, mais des moyens simples pourraient permettre de trancher la question et, au besoin, de déterminer approximativement le paramètre, le jour où nos mesures de longueurs et d'angles auront acquis une beaucoup plus grande sensibilité.

I. Nous savons qu'en géométrie non euclidienne, la projection d'une droite sur un axe est inférieure ou supérieure au produit de la droite par le cosinus de son inclinaison sur l'axe, et que la différence entre ce produit et la projection est proportionnelle au volume du tronc du cône engendré par la droite en tournant autour de l'axe.

Concevons un triangle équilatéral MNP et ses trois bissectrices internes qui, prolongées au delà de leur point de rencontre O, forment six rayons indéfinis à 60°. Sur l'un, portons une longueur  $OA_0$ , élevons la perpendiculaire  $A_0A_1$  coupant le suivant au point  $A_1$ , puis élevons sur  $OA_1$  la perpendiculaire  $A_1A_2$  coupant le rayon suivant en  $A_2$ , et ainsi de suite autant de fois que nous voudrons.

Nous avons d'abord évidemment

$$(1) \quad OA_n \begin{matrix} > \\ < \end{matrix} 2^n OA_0,$$

et  $\varepsilon$  étant égal à  $\pm 1$ ,

$$(2) \quad \varepsilon(OA_n - 2^n OA_0) > 2\varepsilon(OA_{n-1} - 2^{n-1} OA_0).$$

Nous allons voir que, même en tenant compte des erreurs d'appréciation, pourvu que celles-ci ne dépassent pas une certaine limite, les différences successives observées satisfont encore aux inégalités (2). En effet, admettons cette hypothèse raisonnable, que la détermination pratique des rayons  $OA_1, OA_2, \dots, OA_n$  comporte sur chacun d'eux



une erreur de sens déterminé, par exemple une erreur par défaut inférieure à  $\frac{1}{p}$  de sa valeur exacte. Dans le cas le plus défavorable,  $z_n$  étant la mesure exacte de  $OA_n$ ,  $z'_n = \frac{p-1}{p} z_n$  sera sa mesure approchée. Soit  $z_0$  la mesure exacte de  $OA_0$ , nous avons

$$\operatorname{tg} z_n = 2^n \operatorname{tg} z_0,$$

ou, en limitant les développements en série aux troisièmes puissances de l'argument,

$$\frac{p}{p-1} z'_n + \frac{\epsilon}{3!} \left( \frac{p}{p-1} \right)^3 z_n^3 = 2^n \left( z_0 + \frac{\epsilon}{3!} z_0^3 \right).$$

Soient

$$\frac{p}{p-1} = A, \quad \frac{\epsilon}{3!} \left( \frac{p}{p-1} \right)^3 = B, \quad 2^n \left( z_0 + \frac{\epsilon}{3!} z_0^3 \right) = C, \\ z'_n - 2z'_{n-1} = \gamma.$$

Par élimination des  $z'$  nous obtenons une équation du 9<sup>e</sup> degré en  $\gamma$ ,

$$B^3 \gamma^9 . . . . . - 216 B^3 C^2 (2A + C) = 0.$$

$B^3$  ayant le signe de  $\epsilon$ , il s'ensuit qu'elle a toujours une racine du signe de  $\epsilon$ , ce qui prouve la proposition énoncée; donc en pratique les différences successives doivent également croître et finir par se manifester d'une façon sensible.

II. Admettons que l'on soit parvenu à construire une circonférence de rayon très grand; concevons un arc très petit de cette courbe, ayant pour longueur  $l$  mètres, tandis que le rayon vaut  $R$  mètres. Le paramètre  $U$  de l'univers étant aussi mesuré en mètres, posons  $\frac{l}{U} = h$ , et  $\frac{R}{U} = r$ ; la mesure de l'angle au centre qui dans la circonférence convenue correspond à l'arc  $l$  est aussi très petite, et en l'appelant  $\beta$ , nous pouvons écrire, avec une approximation convenable,

$$\beta = \sin \beta = \operatorname{tg} \beta.$$

Ceci posé, sur le prolongement  $Ax$  du rayon  $OA$  de notre circonférence, prenons les longueurs  $AB = l$ ,  $AB' = \frac{l}{2}$ , et menant les tangentes  $BT$ ,  $B'T'$  par leurs extrémités, mesurons les angles  $ABT = \alpha$ ,

$AB'T' = \alpha'$ . Nous allons déduire de la connaissance de ces deux angles le moyen de calculer  $\beta$  et  $r$ . En effet, le triangle rectangle OBT donne, en géométrie riemannienne,

$$\sin \alpha = \frac{\sin r}{\sin(r + h)},$$

et d'ailleurs, l'arc  $l$  étant assimilable à une portion de tangente,

$$\operatorname{tg} h = \beta \sin r.$$

Posons

$$x = 1 + \beta \cos r,$$

et nous avons, par l'élimination de  $h$  l'équation

$$(3) \quad \sin \alpha = f(x) = \frac{\sqrt{\beta^2 + 2x - x^2}}{x};$$

de même, avec le triangle OB'T',

$$(4) \quad \sin \alpha' = \varphi(x) = \frac{\sqrt{\beta^2 + 3 + 2x - x^2}}{x + 1}$$

Les équations (3) et (4) permettent de calculer  $x$  et  $\beta$ , par suite  $r$  et  $h$ ; elles s'appliquent aussi à un univers lobatchefskien, pourvu que dans  $x$ ,  $\cos r$  soit remplacé par  $\operatorname{ch} r$ .

$x$  est donné par l'équation du second degré tirée de (3) et (4) en éliminant  $\beta$ ,

$$5) \quad F(x) = (\sin^2 \alpha' - \sin^2 \alpha) x^2 + 2 \sin^2 \alpha' x + \sin^2 \alpha' - 3 = 0.$$

$\beta$  pourrait se déduire de  $x$  substitué dans (3) ou s'obtenir directement en éliminant  $x$ , par le moyen d'une équation bicarrée.

Admettons que,  $\beta$  étant donné, on fasse varier  $x$  continuellement de  $\frac{1 + \sqrt{1 + 2\beta^2}}{2}$  à  $1 + \sqrt{1 + \beta^2}$ , limites inférieure et supérieure nécessaires pour que les équations (3) et (4) admettent des solutions réelles; quand  $x$  est compris entre la première valeur et  $1 + \beta$ ,  $\cos r$  est inférieur à 1, donc  $\varepsilon = 1$  et le système de géométrie cherché est riemannien; au contraire, si  $x$  est compris entre  $1 + \beta$  et  $1 + \sqrt{1 + \beta^2}$ ,  $\cos r$  supérieur à 1 doit être remplacé par  $\operatorname{ch} r$ , et l'on se trouve dans le cas de la géométrie lobatchefskienne; le cas d'un système euclidien correspondrait précisément à  $x = 1 + \beta$ .

Si

$$\sin \alpha' \text{ est } \begin{cases} \geq \\ < \end{cases} \frac{\sin \alpha}{\cos^2 \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2} \right)}, \text{ l'univers est } \begin{cases} \text{lobatchefskien,} \\ \text{euclidien,} \\ \text{riemannien.} \end{cases}$$

Enfin, pour que  $\beta$  soit réel, il faut

$$\cos^2 \alpha' \geq \frac{2 \cos^2 \alpha}{3}$$

$\alpha$  et  $\beta$  ayant été calculés avec l'approximation compatible aux données, on en déduira  $\sin r$ ,  $\cos r$ , et  $r$ ; AB étant égal à  $l$  mètres, le paramètre U vaut  $\frac{l}{\beta \sin r}$  mètres, et le rayon de la circonférence est, avec la même unité,  $\frac{lr}{\beta \sin r}$  mètres.

Toutefois, ce calcul ne pourra donner de résultat pratique que le jour où l'on aura à sa disposition des appareils capables d'évaluer les angles à  $\frac{1}{100}$  de seconde au moins, de façon à permettre l'emploi des logarithmes de plus de huit chiffres. Admettons, en effet, que la valeur *exacte* de  $\alpha$  soit  $88^\circ 4' 30''$ ; les angles  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ , donnés par les formules

$$\sin \alpha_1 = \frac{\sin \alpha}{\cos^2 \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2} \right)}, \quad \cos^2 \alpha_2 = \frac{2 \cos^2 \alpha}{3 + \sin^2 \alpha}$$

ont pour valeurs, à  $\frac{1}{100}$  près,

$$\alpha_1 = 88^\circ 38' 20'', \dots \text{ (centièmes indéterminés)}$$

$$\alpha_2 = 88^\circ 38' 19'', 53.$$

Donc, tant que les verniers ne donneront pas une exactitude très supérieure à la seconde, il ne peut y avoir pratiquement aucune différence appréciable entre  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ , et  $\alpha'$ , et jusqu'à nouvel ordre l'univers doit être considéré comme euclidien.

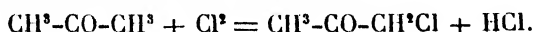
## Sur la préparation électrolytique des dérivés chlorés des acétones;

Par M. A. RICHARD.

Dans une série de recherches que j'ai entreprises sur la synthèse par voie électrolytique des composés halogénés des acétones et de leurs dérivés, j'ai été amené à reprendre une ancienne expérience de Riche (1).

Ce chimiste faisait passer dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acétone ordinaire le courant électrique qui lui était fourni par trois éléments Bunsen. Le chlore provenant de la décomposition de l'acide chlorhydrique était absorbé, la masse s'échauffait, et, au bout d'une vingtaine d'heures, il s'était rassemblé au fond du récipient une huile lourde que Riche caractérisa comme étant de la monochloracétone presque pure.

La réaction pouvait être ainsi formulée :



En employant cette même méthode, Mülder<sup>(2)</sup> aurait obtenu la dichloracétone dissymétrique ( $\text{CH}_3\text{-CO-CHCl}_2$ ).

Malheureusement, ces deux chimistes ne précisent en aucune façon les conditions physiques ou chimiques dans lesquelles ils se sont placés pour obtenir, le premier, la monochloracétone, le second, la dichloracétone. C'est ce manque absolu de renseignements qui m'a amené à reprendre cette étude.

Je me contenterai aujourd'hui d'indiquer les premiers résultats que j'ai obtenus en faisant varier, en même temps que la composition du mélange d'acide chlorhydrique et d'acétone, la température, l'intensité du courant et sa densité.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — L'appareil qui m'a servi jusqu'ici, mais que je vais modifier pour mes recherches ultérieures, consiste simplement en un vase de 150 centimètres cubes de capacité, dans lequel plongent deux électrodes de platine, ayant respectivement pour surfaces  $52\text{cm}^2,02$  et  $4\text{cm}^2,50$ .

Le courant dont je dispose, est le courant de la ville sur lequel je puis prendre, au moyen d'un rhéostat à lampes à incandescence, une dérivation d'une intensité variable à volonté. Dans mes expériences j'ai jusqu'ici utilisé des courants ayant pour valeur minima  $0\text{amp},8$  et pour valeur maxima  $4$  ampères.

Je ferai en passant la remarque suivante : l'intensité du courant n'est pas rigoureusement constante pendant la durée d'une expérience. Elle est sensiblement la même le matin et l'après-midi jusqu'à trois heures environ ; à partir de ce moment jusqu'au soir, elle varie nettement. Dans la plupart des cas, l'accroissement d'intensité n'a

(<sup>1</sup>) Riche, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLIX, p. 176; 1859.

(<sup>2</sup>) Mülder, *Berichte der deutsche Chem. Gesellsch.*, t. V, p. 1009; 1871.

pas dépassé 0amp,4. J'ai tenu compte de ces variations en faisant des lectures à l'ampèremètre toutes les heures et même toutes les demi-heures. La moyenne de ces lectures me fournit un nombre que je prends comme valeur de l'intensité pendant l'expérience considérée.

J'ajouterai enfin que mes recherches ont porté sur deux mélanges de compositions différentes : le premier était formé de 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur du commerce pour 50 centimètres cubes d'acétone pure, alors que le second contenait pour le même volume d'acide chlorhydrique 75 centimètres cubes d'acétone.

RÉSULTATS. — 1<sup>o</sup> Lorsque le courant traverse l'électrolyte, un échauffement de la masse se manifeste d'une façon très sensible. Il est dû à deux causes : la première, d'ordre purement physique, tient au courant lui-même, indépendamment de toute action chimique (effet Joule), et la seconde, à l'ensemble des réactions chimiques qui se produisent dans l'appareil.

Si l'on ne prend pas la précaution de refroidir le vase électrolytique au fur et à mesure de l'échauffement, la température s'élève notablement : ainsi, dans une expérience, j'ai constaté que le thermomètre avait indiqué une température de 64°C. Il en est résulté que, dans cette même expérience, je n'ai obtenu que 17<sup>gr</sup>525 d'un produit très fortement coloré.

Si, au contraire, on refroidit le vase électrolytique par un courant d'eau froide, ou si l'on entoure ce vase d'un mélange de glace et de sel marin, le liquide électrolytique s'échauffe encore, mais la température ne dépasse pas 25° C. environ. Le liquide obtenu est alors à peine coloré. De plus, sa masse est beaucoup plus grande, puisque deux expériences faites avec la même intensité que dans le cas cité plus haut m'ont donné : la première, 43<sup>gr</sup>482; la seconde, 42<sup>gr</sup>962 de monochloracétone impure (1).

2<sup>o</sup> L'intensité du courant a aussi une influence très manifeste. Toutefois je crois pouvoir interpréter son rôle de la façon suivante : à mesure que l'intensité du courant augmente, la quantité de chlore mise en liberté pendant un même temps va en croissant et, si ce gaz ne trouve pas une quantité suffisante d'acétone, il y a des pertes en chlore et le rendement diminue.

J'en ai eu la preuve dans deux séries d'expériences : dans la pre

(1) Les analyses de ces corps seront publiées ultérieurement.

mière, où j'employais 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pour 50 centimètres cubes d'acétone, le rendement a d'abord commencé par croître en même temps que l'intensité; puis il a diminué pour des intensités plus grandes. Mais, en même temps que se manifestait cette décroissance dans le rendement, on pouvait constater des pertes en chlore, l'odeur de ce gaz se percevant d'une manière très nette.

Au contraire, dans la seconde série d'expériences où j'employais pour 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, 75 centimètres cubes d'acétone, le rendement s'élevait notablement, et je ne percevais plus l'odeur du chlore.

3° La densité du courant joue enfin un rôle important dans ces phénomènes. Dans de nombreuses expériences que j'ai faites parallèlement, dans les mêmes conditions de température et d'intensité, mais en intervertissant le sens du courant, c'est-à-dire en prenant pour cathode l'électrode qui venait de servir d'anode, et inversement pour anode l'électrode qui venait de servir de cathode, j'ai chaque fois constaté que si la densité à l'anode augmentait, le rendement diminuait et réciproquement.

Je citerai simplement à l'appui de cet énoncé les trois groupes d'expériences suivants :

	Surf. anode — cm <sup>2</sup>	Intensité — amp.	Poids du liq. obtenu — gr.	Différence — gr.
I {	52,02	3,32	39,498	5,514
{	4,50	3,35	33,984	
II {	52,02	1,35	40,227	2,847
{	4,50	1,32	37,380	
III {	52,02	0,810	36,523	1,013
{	4,50	0,808	35,510	

Il est à remarquer que, dans ces trois groupes, l'influence de la densité s'est d'autant moins fait sentir que l'intensité était plus faible. Ce résultat doit vraisemblablement tenir à ce fait que la densité du courant est déjà très petite, même en prenant la petite électrode comme anode. J'ai d'ailleurs l'intention d'opérer avec des intensités supérieures et inférieures à celles que j'ai déjà utilisées, et je verrai, de cette façon, si mon hypothèse est confirmée par l'expérience.

J'ajouterai, en terminant, que dans quelques expériences préliminaires faites avec la méthyléthylcétone et la méthylpropylcétone, j'ai obtenu avec ces corps des résultats semblables à ceux que m'a donnés l'acétone ordinaire.

### *Séance du 6 Juin 1901.*

PRÉSIDENCE DE M. BARTHE

La Société décide de demander à M. Chipart de vouloir bien se charger de l'examen des mémoires de M. Issaly, en remplacement de M. Pionchon qui n'a pu accepter les fonctions de commissaire.

## **Le Dépresseur de la mâchoire inférieure chez les Plongeons;**

Par M. J. CHAINE

---

Dans une précédente note<sup>(1)</sup>, j'ai décrit le Dépresseur de la mâchoire inférieure du *Chrysotis amazone* (*Chrysotis amazonicus*, L.) et j'ai insisté particulièrement sur ce fait que ce muscle y est divisé en quatre faisceaux (musculaires, tendineux et aponévrotique) très séparés les uns des autres, de sorte que l'observateur non prévenu pourrait les considérer comme des muscles distincts et non comme les faisceaux d'un même muscle.

Je me propose maintenant d'étudier le Dépresseur de la mâchoire inférieure des Plongeons (genre *Colymbus*). Chez ces êtres, ce muscle constitue une masse unique, absolument indivise; c'est le cas le plus simple que présente le Dépresseur de la mâchoire inférieure des Oiseaux, et c'est à ce titre que je désire le mettre en opposition avec celui du *Chrysotis amazone* dont la disposition est, au contraire, la plus complexe. Il est à remarquer que, chez les Oiseaux, tous les intermédiaires existent entre ces deux dispositions extrêmes.

(<sup>1</sup>) J. Chaîne. — Sur le Dépresseur de la mâchoire inférieure du *Chrysotis amazone* (*Chrysotis amazonicus*, L.) (*Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 13 mai 1901).

Le Dépresseur de la mâchoire inférieure, chez les Plongeurs, forme une énorme masse musculaire, très développée, fusiforme, enclavée entre les muscles de la nuque en arrière, et le Temporal en avant. Il recouvre en partie l'orifice externe du canal auditif; la direction de ses fibres est verticale.

Dans sa région supérieure, il s'insère par l'intermédiaire de fibres musculaires sur une crête osseuse très développée à direction verticale qui s'étend depuis le niveau de l'articulation de l'os carré avec le squamosal jusqu'à la ligne médio-dorsale du crâne. Sur la partie dorsale du crâne, le Dépresseur de la mâchoire inférieure devient aponévrotique; l'aponévrose qu'il forme dans cette région se confond avec l'aponévrose supérieure d'insertion du muscle temporal, quelques fibres musculaires du Dépresseur viennent même se terminer directement sur cette dernière. L'aponévrose commune au Temporal et au Dépresseur s'insère sur une crête osseuse, située suivant la ligne médio-dorsale du crâne.

Le Dépresseur de la mâchoire inférieure présente encore d'autres insertions crâniennes; c'est ainsi qu'il s'attache sur le sommet et la face interne de l'apophyse occipitale et qu'il se fixe également, par des fibres charnues en dehors, tendineuses en dedans, sur la crête osseuse qui va du niveau de l'articulation de l'os carré avec le crâne à l'apophyse occipitale. Mais, tandis que chez certaines espèces, comme le Plongeur lunné (*Colymbus arcticus*, L.), par exemple, cette dernière partie du muscle est relativement peu développée, chez d'autres, comme le Plongeur cat-marin (*Colymbus septentrionalis*, L.), elle prend une bien grande importance.

Les fibres musculaires provenant de ces divers points d'insertion se réunissent les unes aux autres de manière à constituer une masse absolument indivise, dans laquelle il est impossible de distinguer des faisceaux distincts; c'est à peine si chez quelques espèces (Plongeur cat-marin) il existe un sillon très peu profond sur la face externe du muscle.

L'insertion inférieure du muscle se fait sur les crêtes des apophyses interne et externe de l'os articulaire, sur le sommet postérieur de la mandibule, ainsi que dans l'espace compris entre les deux apophyses. Cette insertion est mi-musculaire, mi-aponévrotique.

Le Dépresseur de la mâchoire inférieure des Plongeurs présente une formation tendineuse très développée. Ce tendon est oblique



de haut en bas et d'arrière en avant; il s'insère sur le sommet de l'apophyse occipitale et sur la partie antérieure de l'apophyse de l'os articulaire. Il se continue intimement avec l'aponévrose de recouvrement du muscle, il est même impossible de séparer ces deux formations l'une de l'autre. Cette union est très grande chez le Plongeon cat-marin; dans cette espèce, en effet, le tendon ne se différencie du reste de l'aponévrose que par une épaisseur plus considérable. Il est aussi à remarquer que cette aponévrose de recouvrement, chez le Cat-marin, est particulièrement développée; elle est très large, fort épaisse et s'étend sur toute la face interne du muscle; elle s'insère, en haut, sur toute la longueur de la crête osseuse qui va du niveau de l'articulation de l'os carré avec le crâne à l'apophyse occipitale et, en bas, sur la crête de l'apophyse interne de l'os articulaire. En arrière, le tendon est entouré par un feuillet musculaire, dépendance du Dépresseur; enfin, de nombreuses fibres musculaires provenant du crâne viennent se fixer tout le long du tendon, augmentant encore ainsi l'union de cette formation avec le muscle.

### *Séance du 27 juin 1901*

PRÉSIDENCE DE M. SARRAN

M. Chipart s'excuse de ne pouvoir examiner les mémoires déposés par M. Issaly.

---

### **Note sommaire sur le nouveau puits artésien de La Bastide;**

Par M. E. FALLOT.

---

Consulté au mois de mai 1899 sur les chances de réussite d'un sondage artésien à La Bastide pour l'usine de la Compagnie Thomson-Houston, je donnai un avis favorable, basé sur les résultats obtenus dans divers points de Bordeaux situés au voisinage de la Garonne, mais sans aucune garantie pour la quantité d'eau désirée.

Les trois puits des Docks avaient rencontré les sables éocènes à Nummulites — principal niveau aquifère des assises souterraines de

la région — à 218 mètres de profondeur en moyenne; celui de la Moulinatte, à Bègles, vers 302 mètres; il était donc probable qu'à La Bastide, à l'endroit choisi, c'est-à-dire rue Jardel, les mêmes couches — à moins d'une perturbation stratigraphique qu'il faut toujours prévoir — se rencontreraient vers 250-260 mètres, ou même peut-être un peu plus haut, à cause du relèvement S.-O. — N.-E. que présentent généralement les assises géologiques de la partie nord du bassin de l'Aquitaine.

Mes prévisions furent réalisées de point en point. Le sondage fut commencé le 20 juin 1899 et, à ma visite du 8 mars 1900, j'avais la satisfaction de constater que l'on avait trouvé les premières Nummulites; on était à la profondeur de 235-240 mètres environ et dans des sables siliceux qui avaient commencé, d'après le maître sondeur, vers 226 mètres à peu près.

D'après les renseignements recueillis, l'eau qui aurait commencé à couler dès la profondeur de 93<sup>m</sup> 70 (20 litres à la minute) aurait donné 1,000 litres à 175 mètres, ce qui est tout à fait extraordinaire, puisque, à cette profondeur, le grand niveau aquifère n'était pas atteint. A 244 mètres, le débit de l'eau jaillissante aurait présenté son maximum, 162 mètres cubes à l'heure, soit 2,700 litres à la minute.

Le forage fut continué au milieu d'une alternance de sables siliceux et de grès très durs, en bancs minces, renfermant souvent (sables et grès) de nombreuses Nummulites; elles étaient généralement trop usées pour permettre une détermination rigoureuse.

Vers 260 mètres, les couches présentèrent quelques veines d'argile sableuse gris foncé micacée avec quelques Nummulites; parmi les espèces rapportées du niveau 275 mètres environ, on peut reconnaître *Num. lucasana*.

A partir de là, le sondage n'avança que fort lentement, grâce à des difficultés de toute nature, provenant de la consistance très dure des sables et des grès, de l'éboulement facile des couches meubles, enfin d'un outillage probablement défectueux.

Néanmoins, l'entrepreneur décida — *sans motif scientifique* — de descendre jusqu'à la profondeur de 314 mètres, c'est-à-dire à la profondeur atteinte dans le puits de Bègles (313 mètres).

On ne parvint à ce but qu'au commencement de février 1901, sans avoir rencontré d'autres couches que celles à Nummulites, et sans avoir un débit plus considérable..., au contraire.

Le cubage fait le 22 mars 1901 a donné 134,240 litres à l'heure, soit 2,237 litres à la minute.

En somme, le résultat pratique est satisfaisant. Cependant le débit (supérieur à celui de la raffinerie Frugès, par exemple) est moindre que dans certains autres puits, dans lesquels il a dépassé 4,000 litres à la minute (Docks n° 1, Bègles), mais il est possible que le captage de l'eau puisse être amélioré et le débit un peu augmenté.

La diminution de débit constatée par rapport à certains autres puits assez voisins montre que la même nappe d'eau n'est pas inépuisable, et ce fait est corroboré par une enquête que j'ai faite. Il résulte, en effet, des renseignements que j'ai pu recueillir, que, depuis le forage de celui de La Bastide, le débit du puits de la raffinerie Frugès, situé en face, quai Sainte-Croix, a diminué, et que celui des Chantiers de la Gironde, à Lormont, a baissé de 32,000 litres à l'heure qu'il présentait le 1<sup>er</sup> février 1899 à 20,487 litres le 2 février 1901. Depuis, il a remonté légèrement, pour redescendre à 20,866 litres le 1<sup>er</sup> avril.

Ces faits sont en rapport avec ceux qui ont été constatés ailleurs, particulièrement à Paris, où le forage du puits de Passy a amené une diminution sensible du débit dans le célèbre puits de Grenelle.

Au point de vue géologique, le nouveau puits artésien de La Bastide nous fournit l'indication précieuse de la constance des sables à Nummulites — niveau aquifère abondant — sous une série d'assises dont les plus inférieures semblent bien se rapporter au Calcaire grossier de Blaye; c'est donc un faciès très remarquable du Lutétien inférieur qui se poursuit sous la ville de Bordeaux et dans la Gironde.

### **Sur un mode simple de dosage de la Colophane dans l'essence de térébenthine et dans l'huile de résine;**

Par MM. VÈZES et EUSTACHE.

---

Lorsqu'on mélange de l'essence de térébenthine, tenant en dissolution de la colophane, avec une solution aqueuse de carbonate de potassium, on observe, au bout d'un certain temps de repos du mélange tiède, la formation de trois couches liquides bien distinctes :

1<sup>o</sup> Une couche supérieure, incolore, formée uniquement d'essence

de térébenthine; elle est, en effet, parfaitement neutre aux réactifs colorés, possède l'indice de réfraction de l'essence pure, ne commence à passer à la distillation qu'à partir de 155°, et ne donne aucun précipité avec les acides minéraux.

2° Une couche moyenne, jaune, contenant, à l'état de solution aqueuse, le savon résineux qui résulte de la combinaison de la colophane avec une partie du carbonate alcalin; elle possède, en effet, une réaction très alcaline et donne, avec les acides minéraux, un abondant précipité d'acides résiniques. En outre, elle contient de l'essence, dont elle possède très manifestement l'odeur.

3° Une couche inférieure, incolore, contenant le reste du carbonate alcalin à l'état de solution aqueuse. Elle est, en effet, très alcaline, n'a pas l'odeur de l'essence, et ne donne aucun précipité par les acides minéraux.

Le volume de la couche moyenne paraissant, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant plus grand que l'essence employée tient en dissolution une plus grande quantité de colophane, il y a lieu de se demander s'il ne serait pas possible de déduire de l'étude systématique de ce phénomène un moyen simple de dosage de la colophane dans l'essence de térébenthine. C'est dans ce but qu'ont été institués les essais dont nous allons exposer ici les résultats.

Ces essais ont été effectués dans des tubes gradués en centimètres cubes et dixièmes de centimètre cube (des burettes de Mohr, fermées à la lampe à l'extrémité inférieure). Dans chacun de ces tubes, on verse 10 centimètres cubes de solution de colophane dans l'essence (solution C) et 5 centimètres cubes de solution aqueuse de carbonate de potassium pur (solution K). Après avoir été soigneusement agité, le tube est bouché par un bouchon fendu qui empêche l'évaporation tout en assurant l'équilibre entre la pression intérieure et celle de l'atmosphère, et on le maintient pendant plusieurs heures à une température convenable; après une digestion suffisante, on lit enfin, sur la graduation même du tube, le volume occupé par chacune des trois couches.

I. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — L'expérience montre que le phénomène étudié n'acquiert quelque netteté qu'à une température notablement supérieure à la température ordinaire. Tous les essais dont l'exposé va suivre ont donc été faits à une température uniforme

de 70°, fournie par un bain d'eau tiède muni d'un thermorégulateur ; dans ce bain, dont la température est toujours restée comprise entre 69° et 71°, ont été constamment maintenus les tubes en expérience ; la mesure des volumes liquides introduits dans ces tubes a été faite à 15° ; celle des volumes des trois couches, dans le bain lui-même, c'est-à-dire à 70°.

II. INFLUENCE DU TEMPS. — L'état d'équilibre qui s'établit entre les trois couches n'est réalisé qu'après plusieurs heures de digestion à 70°, comme le montrent les nombres suivants :

**Solution C, à 80 gr. par litre. — Solution K, à 175 gr. par litre.**

Durée de la digestion en heures	Volume en centimètres cubes de la couche		
	supérieure	moyenne	inférieure
3. ....	7,85	5,05	2,60
6. ....	7,90	5,00	2,60
9. ....	7,95	4,95	2,60
24. ....	7,95	4,90	2,65
33. ....	8,00	4,85	2,65
48. ....	8,00	4,85	2,65
57. ....	8,00	4,85	2,65
72. ....	8,00	4,85	2,65

On voit que ce n'est qu'au bout d'une trentaine d'heures que l'état d'équilibre est atteint. Dans tout ce qui va suivre, on s'est astreint à faire les lectures après quarante-huit heures de digestion à 70°.

III. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION K. — Si l'on fait varier la concentration de la solution de carbonate alcalin, toutes choses étant égales d'ailleurs, on observe que la séparation du mélange en trois couches ne se produit que lorsque cette concentration est comprise entre certaines limites, ainsi qu'il résulte des données suivantes :

**Solution C, à 50 grammes par litre.**

Titre de la solution K, en grammes par litre	Volume en centimètres cubes de la couche		
	supérieure	moyenne	inférieure
0. ....	10,40	»	5,10
17,5. ....	10,20	»	5,30
35. ....	10,10	»	5,40
52,5. ....	9,65	»	5,85
70. ....	9,50	»	6,00
87,5. ....	9,30	»	6,20

**Solution C, à 50 grammes par litre.**

Titre de la solution K, en grammes par litre	Volume en centimètres cubes de la couche		
	supérieure	moyenne	inférieure
105 . . . . .	9,10	»	6,40
119 . . . . .	9,00	»	6,50
122,5 . . . . .	8,90	»	6,60
126 . . . . .	8,85	»	6,65
129,5 . . . . .	8,85	»	6,65
133 . . . . .	8,80	6,20	0,50
136,5 . . . . .	8,90	5,90	0,80
140 . . . . .	8,70	5,00	1,80
143,5 . . . . .	8,65	4,50	2,35
147 . . . . .	8,65	4,30	2,55
157,5 . . . . .	8,60	4,00	2,90
175 . . . . .	8,50	3,60	3,40
192,5 . . . . .	8,40	3,50	3,60
227,5 . . . . .	8,00	3,20	4,30
245 . . . . .	7,95	3,20	4,35
262,5 . . . . .	7,95	3,20	4,35
280 . . . . .	7,50	3,40	4,60
297,5 . . . . .	7,30	3,50	4,70
315 . . . . .	7,10	3,70	4,70
318,5 . . . . .	7,00	3,80	4,70
322 . . . . .	6,95	3,80	4,75
325,5 . . . . .	10,75	»	4,75
332,5 . . . . .	10,70	»	4,80
350 . . . . .	10,40	»	5,10

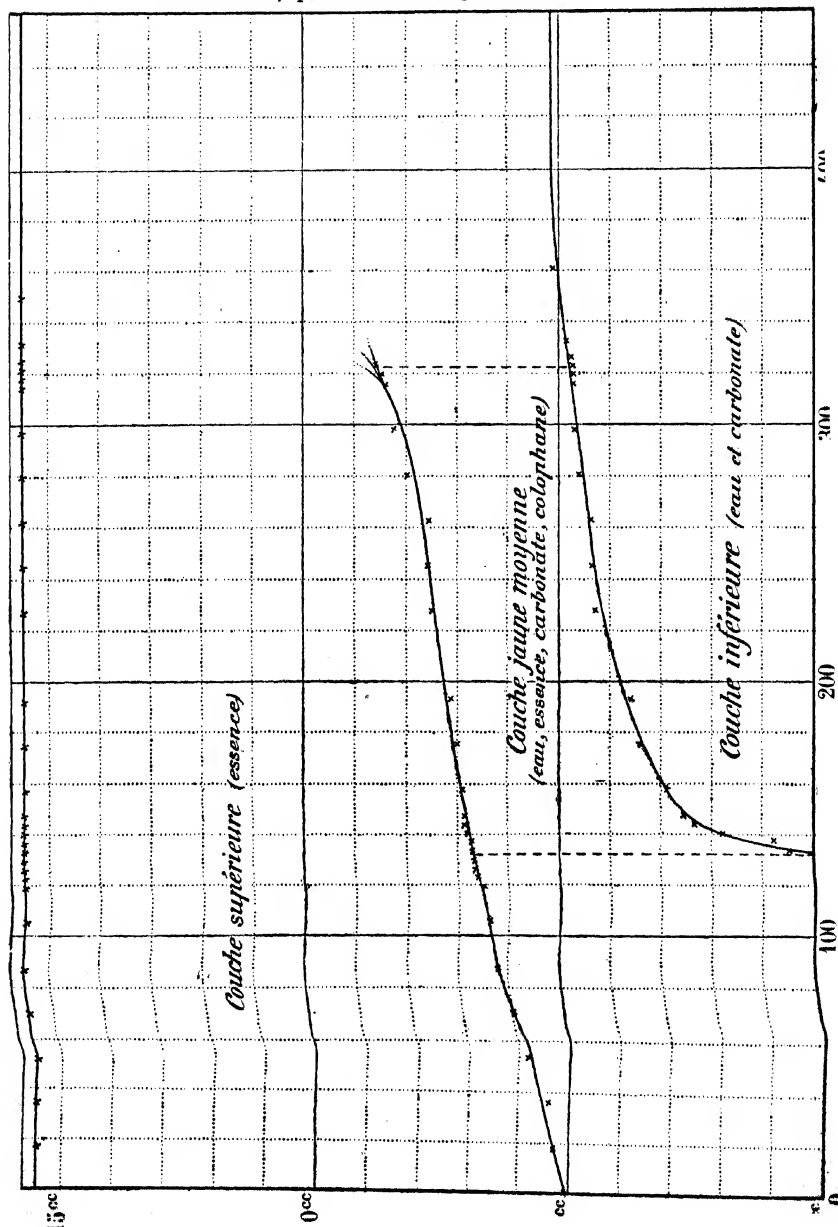
De ces chiffres résultent les conclusions suivantes (voir la planche ci-contre) :

1° Quand le titre de la solution K est inférieur à 130 grammes par litre, le mélange maintenu à 70° se sépare en deux couches seulement : couche supérieure d'essence pure, couche inférieure contenant, avec un peu d'essence, l'eau, le carbonate alcalin et la colophane. Remarquons que ce titre-limite de 130 grammes par litre est notablement supérieur à celui qui serait nécessaire pour que la colophane mise en expérience fût exactement saturée : connaissant l'acidité de la colophane et l'alcalinité des solutions de carbonate, on peut calculer qu'il faudrait, pour saturer exactement la colophane contenue dans 10 centimètres cubes d'une solution à 50/0, 5 centimètres cubes d'une solution de carbonate à 95 grammes par litre.

2° Quand le titre de la solution K atteint et dépasse 130 grammes par litre, on voit se séparer très nettement, au-dessous des deux couches précédentes, une couche inférieure, formée uniquement d'eau

# Influence de la concentration de la solution de carbonate

10<sup>cc</sup> de solution à 5 % de colophane dans l'essence . . . } mesurés  
 5<sup>cc</sup> de solution aqueuse de CO<sub>3</sub>K<sub>2</sub> à divers titres . . . } à 15°  
 Lectures à 70°, après 48 heures de digestion à 70°.



et de carbonate alcalin, et l'on a, à partir de ce moment, la séparation en trois couches décrite plus haut.

3° Il en est ainsi jusqu'à ce que le titre de la solution K atteigne environ 320 grammes par litre. Vers ce moment, la séparation des couches moyenne et supérieure devient de moins en moins nette, et ces deux couches finissent par se fondre en une seule, comportant, avec la totalité de l'essence et de la colophane employées, de l'eau et du carbonate alcalin (1).

4° Enfin, si l'on veut doser la colophane dans l'essence de térébenthine par la mesure du volume de la couche moyenne, il faudra se placer dans les conditions où ce volume est le mieux défini et dépend le moins de la concentration de la solution K : c'est-à-dire qu'il faudra employer une solution de carbonate de potassium contenant de 200 à 250 grammes par litre.

5° Il convient d'ajouter que, comme l'ont montré des essais faits avec du carbonate de potassium de diverses origines, le volume de la couche moyenne dépend un peu, toutes choses égales d'ailleurs, des impuretés contenues dans ce carbonate. On ne pourra donc tirer de conclusions certaines que d'expériences faites comparativement, sur diverses solutions de colophane dans l'essence, avec une même solution aqueuse de carbonate de potassium.

IV. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION C. — Conformément à ce qui précède, les essais suivants ont été effectués avec une solution de carbonate de potassium pur à 200 grammes par litre, et des solutions à divers titres d'une même colophane dans de l'essence rectifiée.

	Proportion centésimale de colophane dans l'essence	Volume en centim. cubes de la couche moyenne	
		Trouvé	Calculé: $v = n \times 0,55$
$n = 0 \text{ ‰}$ . . . . .		$v = 0,0$	0,0
1/2 . . . . .		0,2	0,27
1 . . . . .		0,45	0,55
2 . . . . .		1,1	1,10
3 . . . . .		1,7	1,65
4 . . . . .		2,25	2,20

(1) Les conditions dans lesquelles s'effectue cette réunion des deux couches supérieures en une seule mériteraient une étude plus approfondie, que nous n'avons point eu encore le loisir d'entreprendre.



On voit par là que, tant que la concentration de la solution C ne dépasse pas 4 0/0 de colophane, le volume  $v$  de la couche moyenne est sensiblement proportionnel à la proportion centésimale de colophane dans l'essence. Dans ces limites, qui sont pratiquement suffisantes, puisque l'essence de térébenthine commerciale ne contient que très rarement 4 0/0 de colophane, le dosage de cette substance pourra donc être effectué par comparaison avec une solution-étalon.

Cela étant, et pourvu que la solution-étalon et l'essence à examiner soient soumises exactement aux mêmes traitements, il sera possible de simplifier quelques-unes des prescriptions antérieurement indiquées. Il ne sera plus nécessaire d'opérer à une température constante de 70° : il suffira que les deux tubes contenant les mélanges à comparer soient ficelés l'un avec l'autre et immergés ensemble dans un même bain d'eau chaude (par exemple, dans une fabrique d'essence, au sommet de la cuve à condensation). Il ne sera plus nécessaire de prolonger cette digestion pendant quarante-huit heures : il suffira de la faire durer assez pour que les deux mélanges se résolvent nettement en trois couches, ce qui n'exigera, en général, que quelques heures. Enfin, si l'on emploie comme solution-étalon une solution de colophane à 1 0/0 dans l'essence rectifiée, la comparaison des volumes des deux couches moyennes dans les deux tubes donnera immédiatement la proportion centésimale de colophane contenue dans l'essence à examiner.

Le mode opératoire sera alors le suivant. On fera une solution-étalon en dissolvant 10 grammes de colophane dans un litre d'essence rectifiée. Dans deux tubes A, B, gradués en parties d'égal volume, on versera des volumes égaux (10 centimètres cubes par exemple) de cette solution (tube A) et de l'essence à examiner (tube B), puis des volumes égaux (5 centimètres cubes par exemple) d'une même solution de carbonate de potassium pur à 20 0/0 environ. Les deux tubes, bien fixés l'un à l'autre, et munis de bouchons de liège fermant mal, sont immergés en majeure partie dans un bain d'eau chaude, et y sont maintenus jusqu'à ce que leur contenu soit divisé nettement en trois couches. On lira, dans les deux tubes, le volume de la couche jaune moyenne : la proportion centésimale de colophane contenue dans l'essence à examiner sera représentée par le rapport du volume de la couche moyenne dans le tube B au volume de la couche moyenne dans le tube A.

V. Il faut ajouter que des essais, qu'il serait trop long d'énumérer ici en détail, ont permis de constater que la coloration et l'origine de la colophane employée n'ont pas d'influence sensible sur ce mode de dosage; et qu'il en est de même de la présence, dans l'essence à examiner, d'adultérants normaux exempts de colophane (huile de résine neutre), ou d'adultérants anormaux (pétrole et ses dérivés, benzine, etc.). Au contraire, l'huile brute de résine, qui contient de la colophane et lui doit son acidité, influe notablement sur le volume de la couche moyenne fournie par l'essence à laquelle on la mélange; la méthode exposée plus haut, appliquée à une essence rectifiée additionnée d'une proportion connue d'huile brute de résine, permettra donc de doser la colophane contenue dans cette huile, et fournira ainsi aux fabricants d'huile de résine le moyen d'évaluer, plus simplement que par un dosage acidimétrique, la quantité d'alcali nécessaire pour sa neutralisation.

## Sur un azotite complexe de l'osmium;

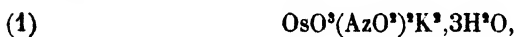
Par M. L. WINTREBERT.

I. On sait depuis longtemps que le platine et presque tous les métaux de son groupe peuvent former des azotites complexes: sur l'existence et les propriétés de tels composés ont été basées diverses méthodes de séparation de ces métaux. Jusqu'à présent, de tous les métaux de cette famille, l'osmium est le seul élément pour lequel on n'ait pas encore signalé de combinaison analogue. La coexistence, dans un même sel, d'un métal aussi oxydable que l'osmium et d'un acide aussi oxydant que l'acide azoteux, paraît, *a priori*, assez peu vraisemblable. L'expérience a montré cependant qu'il existe pour l'osmium des azotites complexes, un peu moins stables, à la vérité, que certains autres dérivés de cet élément, mais pourtant très nettement définis. Ils paraissent former deux séries: 1<sup>o</sup> des osmylnitrites normaux dont la composition correspond exactement à celle des osmyloxalates, et 2<sup>o</sup> des sels contenant, pour la même quantité d'osmium, deux fois moins d'azote que les précédents. Ce sont ces derniers seulement qui vont faire l'objet de la présente note.

II. Si l'on enferme dans un flacon bouché à l'émeri une solution moyennement concentrée d'azotite de potassium et quelques cristaux de peroxyde d'osmium, la liqueur prend d'abord la couleur jaune brun des dissolutions alcalines du peroxyde, puis la teinte devient plus foncée, et au bout de quelques heures apparaissent, surtout au voisinage des cristaux de peroxyde, des aiguilles brun noir très brillantes. Après quelques jours, on ne voit plus de peroxyde, et tout le flacon est tapissé d'aiguilles semblables, dont quelques-unes atteignent deux ou trois centimètres de longueur.

Le sel obtenu provient évidemment de la réduction du peroxyde par l'azotite (on constate en effet dans la liqueur la présence d'azotate de potassium), l'oxyde inférieur ainsi formé s'unissant ensuite à l'azotite non transformé.

L'analyse conduit, en effet, à donner à ce corps nouveau la formule :



et l'on peut dès lors représenter la réaction qui lui a donné naissance, par l'équation :



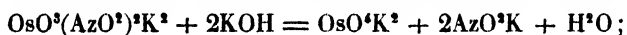
On objectera peut-être que, dans ce composé, il est impossible de doser l'oxygène autrement que par différence; or, la suppression, dans la formule (1), d'un atome d'oxygène entraîne une simple différence de 16 grammes sur un poids moléculaire de 463 grammes, et ne peut amener dans les proportions centésimales des autres éléments qu'une augmentation assez faible. Ainsi, les données analytiques en harmonie avec la formule (1) ne sauraient être très éloignées de celles qui s'accorderaient avec la formule :



A cette objection, on répondra que le dosage de l'oxygène par différence est pourtant une indication précieuse. La proportion centésimale de l'oxygène dans la formule (1) est 24,17 0/0, celle réclamée par la formule (2) est 21,46 0/0, et le nombre trouvé expérimentalement est 24,07. Ce résultat suffirait à fixer le choix entre les deux formules, mais il est possible d'élucider plus complètement encore la constitution du nouveau sel, en déterminant par une autre voie le degré d'oxydation dont l'osmium y est affecté.

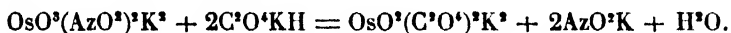
III. 1<sup>o</sup>) Dans ce but, plaçons quelques cristaux de ce sel au contact d'une solution étendue de potasse : ils se dissolvent sans que l'on puisse observer aucun dégagement gazeux, et la liqueur prend la teinte rouge violacé caractéristique de l'osmiat de potassium  $\text{OsO}^4\text{K}^2$ ; par évaporation convenable, on obtient d'ailleurs des cristaux de ce sel. Si l'on ajoute alors à l'eau-mère quelques gouttes d'acide sulfurique, il se produit un abondant dégagement de vapeurs nitreuses, attestant la présence d'azotite de potassium.

Tous ces faits s'expliquent aisément par l'équation suivante :



ils sont, au contraire, incompatibles avec la seconde des formules indiquées plus haut.

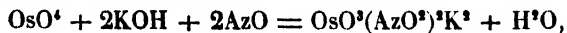
2<sup>o</sup>) Versons sur ces mêmes cristaux une solution d'acide oxalique : la liqueur se colore en jaune brun, et, à mesure que les cristaux se dissolvent, il se dépose un précipité brun d'osmyloxalate de potassium très peu soluble à froid. Comme un dégagement de vapeurs nitreuses accompagne toujours la réaction, il devient malaisé de la faire servir à préciser la constitution du sel qui nous occupe; mais si l'on substitue à l'acide oxalique le bioxalate de potassium, la réaction devient au contraire très probante. L'osmyloxalate se forme encore, et il ne se produit aucun dégagement gazeux :



La formule  $\text{OsO}^3(\text{AzO}^3)^2\text{K}^2$  exigerait, au contraire, un dégagement d'hydrogène.

En opérant dans les mêmes conditions avec l'oxalate neutre de potassium, aucun résultat n'a été obtenu.

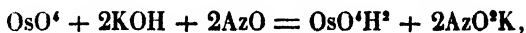
3<sup>o</sup>) Enfin si, dans une dissolution potassique de peroxyde d'osmium, contenant exactement deux molécules de potasse par molécule de peroxyde, on fait passer un courant de bioxyde d'azote, on retrouve, après évaporation convenable de la liqueur, les aiguilles brun noir dont nous voulons déterminer la constitution. C'est bien là ce que la formule adoptée faisait prévoir :



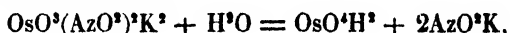
et c'est ce qui achève d'éliminer l'autre formule.

Assurément, le procédé que nous venons d'indiquer constituerait

une mauvaise préparation du composé  $\text{OsO}^3(\text{AzO}^3)^2\text{K}^2$ ; en effet, dès que le bioxyde d'azote a passé dans la liqueur, celle-ci se trouble par l'apparition d'une poudre noire qui est, selon toute vraisemblance, de l'acide osmique  $\text{OsO}^4\text{H}^2$ . En même temps que la réaction précédente, il se produit donc la réaction suivante :

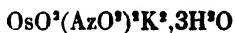


ou bien encore la réaction :



si l'on admet que le sel brun noir se forme d'abord et se décompose ensuite sous l'influence de l'eau. Cette décomposition s'observe d'ailleurs dans les dissolutions de ce sel : lentement à froid, plus rapidement à chaud, elles s'altèrent en donnant le précipité noir mentionné plus haut. Quoi qu'il en soit, cette particularité n'enlève rien de sa valeur à l'argument que nous avons tiré de l'action du bioxyde d'azote sur une solution potassique de peroxyde d'osmium.

IV. Nous pouvons donc conclure des faits qui viennent d'être cités que la formule



est bien celle qui convient à l'azotite complexe dont nous venons de faire l'étude. La comparaison de cette formule avec celle



de l'osmylnitrite normal, dont l'étude fera l'objet d'une prochaine communication, conduit à lui donner le nom d'*osmyloxynitrite de potassium*.

En terminant, je ferai remarquer la généralité de la méthode qui a permis d'obtenir l'osmyloxynitrite de potassium. Peut-être sera-t-il possible, avec des sels réducteurs autres que les azotites, de provoquer des réactions analogues. Il semble du moins certain que tous les azotites solubles, soumis comme celui de potassium à l'action du peroxyde d'osmium, donneront l'osmyloxynitrite du métal employé; pareil essai a déjà été tenté avec l'azotite de baryum et a donné de bons résultats. J'espère donc présenter bientôt à la Société quelques nouveaux termes de la série dont j'ai décrit aujourd'hui le premier représentant.

## Sur la morphologie des mâles nains dans le genre « *Scalpellum* » Leach et sur les rapports sexuels chez les cirrhipèdes ;

Par M. A. GRUVEL.

Je ne ferai que donner ici un court résumé de ma communication. Le travail complet devant paraître sous peu dans les mémoires des Expéditions du *Travailleur* et du *Talisman*.

J'ai montré que les mâles nains des formes ancestrales sont beaucoup plus élevés en organisation que ceux des espèces plus évoluées et que, au fur et à mesure que les organes s'atrophient dans leur ensemble, les organes génitaux seuls se développent de plus en plus et leur structure histologique même s'élève graduellement. Si, en effet, chez les formes les plus élevées en organisation générale, les spermatozoïdes sont chassés au dehors simplement par *vis a tergo* et par les contractions générales du corps, il s'ajoute autour de la vésicule séminale, chez les formes plus dégradées aux autres points de vue, une couche de fibres musculaires circulaires et parallèles qui, par leurs contractions péristaltiques, chassent violemment la matière séminale à l'extérieur.

On trouve chez le mâle nain de *Sc. Peronii* quelques cellules ovariennes avortées, reste d'un état ancestral hermaphrodite.

Chez les cirrhipèdes, le mode général d'organisation génitale est l'hermaphrodisme. Dans ce cas, les animaux peuvent : 1° se féconder eux-mêmes (*autofécondation*). C'est là un cas évident, mais anormal, hors nature, et qui ne se produit qu'à l'extrême limite ; 2° se féconder réciproquement d'une façon *directe*, c'est-à-dire que celui qui joue le rôle de mâle dépose *directement* sa substance fécondante sur les orifices femelles de l'autre, ou *indirectement*, c'est-à-dire que, sans qu'il y ait de rapports sexuels, les spermatozoïdes de l'un peuvent aller féconder les œufs de l'autre en nageant dans l'eau de mer ambiante qui les sépare. C'est là un cas impossible, ou, tout au moins, extrêmement difficile à réaliser, d'après mes observations.

Dans le genre *Scalpellum*, la forme primordiale était hermaphrodite et les mâles nains ne sont que des individus autrefois hermaphrodites

qui sont venus se fixer sur un autre hermaphrodite support. Des relations sexuelles se sont établies entre eux et, par suite de l'évolution de l'espèce, la séparation des sexes a fini par remplacer l'hermaphrodisme, à tel point que, dans certaines espèces, on trouve des mâles nains fixés sur un individu *exclusivement femelle*.

## **Sur le ferment mannitique;**

Par MM. GAYON et DUBOURG.

MM. Gayon et Dubourg rappellent que le lévulose seul donne de la mannite avec leur ferment mannitique. Ils ont mis à profit cette propriété pour résoudre différentes questions d'analyse qualitative ou de physiologie, telles que : recherches du lévulose dans les produits de l'hydrolisation du saccharose et du raffinose ; composition du sucre neutre ; démonstration de l'absence d'hydrolyse et par suite de ferment soluble dans la nutrition du ferment par les saccharoses.

## *Séance du 4 juillet 1901*

PRÉSIDENCE DE M. BARTHE

---

Sur la proposition de M. Duhem, M. V. Volterra, de l'Université Royale de Rome, est élu membre correspondant étranger.

---

## **Sur la géométrie des êtres plans;**

Par M. P. BARBARIN.

Malgré son titre, la géométrie dite *plane* que nous enseignons n'est pas absolument plane au sens littéral du mot, car dès son début elle emprunte le concours de l'espace à trois dimensions pour démontrer deux propositions essentielles : 1° l'existence de la perpendiculaire menée à une droite par un point extérieur ; 2° l'égalité des angles à la base dans le triangle isocèle.

Ce concours est-il indispensable, ou, en termes plus précis, des êtres plans, à deux dimensions, sauraient-ils former une géométrie complète? Question fondamentale, qui touche la base même de la géométrie. La réponse, *a priori*, n'est pas douteuse. On a pu démontrer, en dehors de toute hypothèse géométrique particulière, et en se basant uniquement sur l'homogénéité de l'étendue et sur la théorie des fonctions quadratiques (1), la formule générale du triangle (1) (2) (3),

$$C(23) = C(12)C(13) + S(12)S(13)\Gamma(213),$$

où  $C(12)$ ,  $S(12)$ , etc., désignent des invariants caractéristiques des intervalles 1-2..., et  $\Gamma(213)$  un invariant caractéristique de l'angle des droites 1-2 et 1-3. On en déduit sans peine que si, dans ce triangle, les intervalles 1-2 et 1-3 sont égaux, (4) étant le point milieu de 2-3, les invariants angulaires  $\Gamma(142)$  et  $\Gamma(143)$  sont nuls, tandis que  $\Gamma(123)$  et  $\Gamma(132)$  sont égaux.

Mais si nous nous plaçons maintenant au point de vue purement géométrique et strictement élémentaire, il est beaucoup plus difficile, au moins en ce qui concerne le triangle isocèle, de formuler une conclusion. Tout récemment, deux mathématiciens, M. Bonnesen (2), de Copenhague, et M. Tarry (3), d'Alger, ont étudié chacun de leur côté la question, et sont parvenus par des raisonnements presque identiques à ce résultat : l'intervention du postulat d'Euclide est nécessaire pour démontrer l'égalité des angles du triangle isocèle, et la géométrie des êtres plans ne saurait donc qu'être euclidienne. M. Tarry ne serait pas éloigné de voir dans ces conclusions une sorte de preuve *a posteriori* du fameux postulat. Nous pensons qu'il n'en n'est rien, et voici nos raisons.

Tout d'abord, pour des êtres plans situés à la surface d'une sphère, il n'y a point de droites parallèles; néanmoins, dans tous les triangles isocèles construits, les mesures graphiques des angles à la base seront toujours trouvées égales, et cette constatation invariable ne peut que conduire les êtres dont il s'agit à accepter cette égalité comme un postulat fondamental.

(1) DE TILLY, *Essai de géométrie analytique générale*; BARBARIN, *Géométrie générale des Espaces*, A.F.A.S., 1898.

(2) *Société mathématique de Danemark*, mars 1900; *Intermédiaire des mathématiciens*, avril 1901.

(3) *MATHEISIS*, avril 1901.



Ceci posé, exposons en quelques mots la marche suivie par notre auteur. Après avoir dit ce qui se rattache aux congruences d'angles et de triangles, il définit deux droites parallèles comme faisant avec une sécante, et de part et d'autre de celle-ci, des angles alternes internes égaux. Il admet que par un point pris hors d'une droite, *on ne peut mener qu'une parallèle à cette droite*, et se sert d'abord de ce postulat pour prouver l'existence d'une perpendiculaire. Puis, toujours par des triangles congruents, il définit l'aire du parallélogramme et du triangle, démontre que dans le triangle isocèle les hauteurs tombant sur les côtés égaux sont égales, et parvient de là à l'égalité des angles à la base de ce triangle,

I. Imaginons d'abord un point A pris hors d'une droite XY. Si nous le joignons à un point quelconque B de la droite, l'angle ABY, par exemple, est aigu s'il n'est droit. Que la perpendiculaire AZ élevée sur AB par A coupe ou non XY, on saura toujours trouver sur BY un point C tel que l'angle ACB soit aigu; il en résulte que les perpendiculaires élevées sur XY en B et C renferment entre elles le point A, et l'on en conclut facilement l'existence d'une perpendiculaire passant aussi par A. Ainsi, pour la proposition 1<sup>o</sup>, la notion de parallèle est inutile.

II. Soient encore, comme dans le cas précédent, A, XY, et la sécante AB; si nous traçons AZ faisant avec AB l'angle BAZ égal à ABY, AZ est parallèle à XY, et la perpendiculaire DCE abaissée du milieu C de AB sur XY est aussi perpendiculaire sur AZ; recommençons la construction sur la deuxième sécante BA', et nous en déduisons la seconde parallèle AZ' ayant avec XY la perpendiculaire commune D' C' E', et ainsi de suite autant que nous voudrons.

Or, il n'y a que cette alternative possible :

Ou deux parallèles différentes AZ et AZ' sont *toujours distinctes*, et c'est le cas des géométries non euclidiennes; — ou *deux parallèles particulières* AZ et AZ' se confondent, et, en ce cas, *il faut démontrer*, chose non évidente, que toute autre parallèle AZ' se confond avec elles. Mais pour venir à bout de cette dernière démonstration, il nous semble impossible, à moins de preuve contraire, de se passer du triangle isocèle.

La tentative de M. Tarry se réduirait donc à un cercle vicieux.

En résumé, il faudrait substituer le postulat du triangle isoscèle à celui du retournement du plan pour pouvoir créer complètement toute la géométrie plane, avec ou sans parallèles.

## Considérations générales sur le Dépresseur de la mâchoire inférieure;

Par M. J. CHAINE.

Les auteurs désignent sous le nom de *Dépresseur de la mâchoire inférieure*, *Dépresseur de la mandibule*, *Abaisseur de la mâchoire inférieure*, *Digastrique*, *Parietali-mandibularis*, *Occipito-quadrato-mandibularis*, etc., un muscle qui sert à abaisser la mandibule et qui s'insère, d'une part, sur différentes parties du crâne et, d'autre part, sur l'os articulaire en arrière de l'articulation de la mandibule. Ils décrivent ce muscle chez les Oiseaux, les Reptiles et les Batraciens. Cependant si l'on étudie, d'une façon complète, le Dépresseur de la mâchoire inférieure chez les Reptiles et les Batraciens, on constate que ce muscle présente, le plus souvent, des insertions supérieures toutes différentes et que la définition ainsi donnée ne peut s'appliquer qu'aux Oiseaux, aux Crocodiliens et aux Chéloniens.

Chez tous ces derniers êtres, en effet, le muscle s'insère bien sur le crâne, en différents points, il est vrai, suivant les espèces, mais ne présente pas d'autres surfaces d'insertion. Chez les Batraciens et la plupart des Reptiles, le Dépresseur de la mâchoire inférieure prend bien encore insertion sur le crâne, mais il s'étend aussi beaucoup plus loin en arrière se fixant soit sur le *fascia dorsalis*, soit directement sur la colonne vertébrale.

La plupart des auteurs qui ont étudié la myologie des Reptiles et des Batraciens, décrivent dès lors deux muscles différents ayant pour but d'abaisser la mandibule et s'insérant l'un et l'autre sur l'os articulaire. Le muscle antérieur qui prend son origine sur le crâne, serait l'analogue du Dépresseur de la mâchoire inférieure des Oiseaux; quant au postérieur, qui se fixe sur la colonne vertébrale, ils lui donnent différents noms (*neuro-mandibularis*, *dorso-mandibularis*, *vertebro-*

*maxillaris*, etc.). Telle est, entre autres, l'opinion de Hoffmann, Sanders, Volkmann, etc. (1). En somme, si cette opinion peut être, en partie, soutenable dans certains cas, comme chez la Grenouille, par exemple, où le muscle est divisé en deux faisceaux, elle cesse complètement de l'être chez le Lézard vert (*Lacerta viridis*, L.), l'Agame des colons (*Agama colonorum*, Daud), etc., où les deux portions sont intimement réunies, de manière à ne constituer qu'une seule et même couche musculaire de forme triangulaire, à sommet inférieur.

Après une étude comparée du Dépresseur de la mâchoire inférieure et après comparaison des résultats obtenus avec ceux fournis par l'étude d'autres formations musculaires, j'ai été amené à penser que les différents muscles que l'on a décrits dans cette région et qui, tous, viennent s'insérer sur l'os articulaire, ne forment autre chose que des faisceaux séparés d'une seule et même formation musculaire (ce fait se produit pour une foule d'autres muscles) et que, de plus, à mesure que l'on considère un Vertébré plus élevé, l'insertion supérieure du Dépresseur devient de moins en moins étendue, se fait sur moins de parties diverses et a une tendance à devenir exclusivement crânienne, ce qui est atteint chez les Oiseaux.

En effet, si l'on fait une étude complète de ce muscle dans l'embranchement des Vertébrés, on voit que chez certains Urodèles (Axolotl, Protée, Ménobranche, etc.), le muscle s'insère sur le crâne (en différents points), sur la *fascia dorsalis* et la colonne vertébrale et même sur le premier arc branchial ou sur l'arc hyoïdien. Chez d'autres Urodèles (Titon, Salamandre, etc.) et chez les Anoures, l'insertion a seulement lieu sur le crâne et sur la colonne vertébrale, les insertions branchiales et hyoïdiennes n'existent plus. Cette même disposition se retrouve également chez la plupart des Sauriens. Chez les Crocodiliens, les Chéloniens et enfin, chez les Oiseaux, l'insertion n'est que crânienne. Il est à remarquer qu'il existe tous les passages entre la disposition des Sauriens et celle des Oiseaux, c'est ainsi que chez le Lézard vert (*Lacerta viridis*, L.), le muscle s'étend très loin en arrière, tandis que chez l'Agame des colons (*Agama colonorum*, Daud), l'insertion supérieure s'étend peu en arrière du crâne.

(1) Il est intéressant, cependant, de remarquer à ce sujet que quelques auteurs qui distinguent dans cette formation deux muscles distincts chez les Reptiles, n'en admettent plus qu'un seul chez certains Batraciens, où cependant elle présente exactement les mêmes insertions.

Ce muscle présente donc, dans l'ensemble de l'embranchement des Vertébrés, ce caractère particulièrement intéressant, que l'une de ses insertions tend à se limiter progressivement. Ce fait n'est pas propre à ce muscle; j'ai déjà signalé une manière absolument semblable pour le digastrique et pour le muscle que j'ai dénommé le transverse jugulaire.

Dans mon travail sur *l'Anatomie comparée de certains muscles sus-hyoïdiens*, j'ai appelé digastrique, chez les Reptiles, le faisceau externe du muscle génio-hyoïdien et j'ai considéré ce faisceau musculaire comme l'origine phylogénique du digastrique des Mammifères. Si l'on fait une étude comparée complète du digastrique ainsi entendu, on voit qu'à mesure que l'on considère un Vertébré plus élevé dans l'échelle animale, l'insertion postérieure de ce muscle se rapproche de plus en plus de la base du crâne.

C'est ainsi que chez les Ophidiens, en effet, l'insertion a lieu sur les apophyses épineuses des vertèbres cervicales; ce même fait se présente chez quelques Sauriens, mais déjà chez ces derniers êtres, cette insertion est plus rapprochée du crâne. Chez le Caméléon vulgaire (*Chameleon vulgaris*, Cuv.), ce muscle ne s'attache plus que sur la corne de l'hyoïde; cette insertion se rapproche de l'extrémité de la corne chez les Crocodiliens, sauf chez le Gavial du Gange (*Gavialis gangeticus*, Gmel.). Enfin, chez les Chéloniens, ce faisceau externe du génio-hyoïdien s'insère tout à fait à l'extrémité de la corne; cette extrémité est fixée au crâne par un très court ligament, de sorte que le muscle arrive ainsi en contact avec la base même du crâne.

De même, un caractère général très important du transverse jugulaire, examiné dans tout l'embranchement des Vertébrés est que la surface d'insertion de ce muscle diminue de plus en plus à mesure que l'on considère un Vertébré plus supérieur par suite de la disparition des points d'attache postérieurs.

C'est ainsi que chez les Chondroptérygiens, le transverse jugulaire s'attache sur la face externe des sacs branchiaux, sur les cornes de l'hyoïde et sur les mandibules; chez les Batraciens, il ne s'insère plus que sur les cornes de l'hyoïde et sur les mandibules et seulement sur les mandibules chez les Reptiles. Chez les Oiseaux, il s'insère encore sur la mâchoire inférieure, mais chez quelques-uns d'entre eux il se fixe également sur le crâne. Ce n'est que chez les Mammifères qu'il

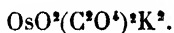
s'insère toujours sur le crâne (apophyse styloïde); chez ces derniers êtres, il ne présente pas d'autre insertion externe (1).

Donc, en résumé, et je tiens à insister sur ce fait, le Dépresseur de la mâchoire inférieure présente des caractères communs avec d'autres muscles et c'est justement ce qui m'a amené à considérer le Dépresseur comme je l'ai fait dans cette note.

## Sur l'osmylnitrite de potassium;

Par M. L. WINTREBERT.

I. — Dans la séance du 29 juin 1899, M. M. Vèzes présentait à la Société un nouveau dérivé salin de l'osmium : l'osmyloxalate de potassium



L'étude de ce composé et des autres osmyloxalates a été poursuivie en diverses communications ultérieures (séances du 19 juillet 1900, du 24 janvier et du 7 mars 1901). Peu de temps après, MM. Rosenheim et Sasserath (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. XXI, p. 124, août 1899) ont décrit divers osmysulfites dont le plus stable, celui de sodium, avait pour formule



On voit facilement que ces deux groupes de sels dérivent d'un type unique, celui de l'osmylssel



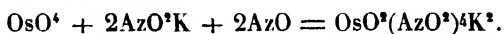
dans lequel X représente un radical acide monovalent et M un métal monovalent. Il y avait lieu d'espérer qu'on pourrait former des composés analogues dans lesquels les X seraient remplacés par d'autres groupes acides.

D'un autre côté, l'on ne connaissait jusqu'à présent aucun azotite complexe de l'osmium, tandis que les autres métaux de la famille du platine fournissent tous des combinaisons de ce genre. Cette considération nous a fait rechercher tout d'abord si l'on ne pourrait obtenir un osmylssel, dans lequel chacun des quatre X serait remplacé par le radical

(1) J'ai, en effet, considéré le stylo hyoïdien des Mammifères comme représentant la partie antérieure du transverse jugulaire.

$\text{AzO}^2$ , et qui serait l'osmylnitrite de potassium; la présente note a pour objet d'exposer le résultat de ces recherches.

II. — L'osmylnitrite de potassium s'obtient en réduisant le peroxyde d'osmium par le bioxyde d'azote en présence d'azotite de potassium. La réaction s'explique aisément par l'équation :



Ce fait indiqué, voici le détail des opérations : Dans un flacon bouché à l'émeri, on met une dissolution assez concentrée d'azotite de potassium et quelques cristaux de peroxyde d'osmium. Il importe que le contact entre le peroxyde et l'azotite soit aussi parfait que possible ; on porte donc le mélange à une température un peu supérieure à  $40^\circ$ , point de fusion du peroxyde, et l'on agite quelques instants : une partie du peroxyde se dissout ; le reste, en se solidifiant, demeure en un grand état de division, qui favorise la réduction par le bioxyde d'azote. Ce gaza été préparé par le procédé de M. Berthelot (oxydation par l'acide azotique d'une dissolution bouillante de sulfate ferreux) ; il passe tout d'abord dans un flacon laveur, et arrive par un tube au fond du flacon dont il vient d'être parlé. Au début de l'expérience, si le courant gazeux n'est pas trop rapide, il est facile de suivre son absorption : les bulles se dégagent dans le flacon laveur, aucune d'elles pourtant ne s'élève à la surface du liquide soumis à leur action. Peu à peu les particules de peroxyde d'osmium disparaissent, et il se dépose, au sein d'une eau-mère rouge brun clair, une poudre cristalline rouge orangé. Vers la fin de l'expérience, l'absorption du bioxyde d'azote est insensible ; des vapeurs nitreuses se forment au-dessus du liquide, et celui-ci contient au bout de quelque temps une quantité d'acide azotique suffisante pour empêcher la formation du sel orangé. On remédie à cet inconvénient en ajoutant un peu d'azotite de potassium.

Disons enfin que l'opération doit être menée du premier coup jusqu'à son terme, car une autre réaction se produit à la longue, celle qui donne l'osmyloxynitrite  $\text{OsO}^3(\text{AzO}^2)^2\text{K}^2$ , décrit dans une communication antérieure (séance du 27 juin 1901). Si l'on abandonne au repos durant quelques heures une dissolution d'azotite de potassium et de peroxyde d'osmium insuffisamment traitée par le bioxyde d'azote, l'azotite réduit le peroxyde et l'on trouve de belles aiguilles noires d'osmyloxynitrite. C'est dans ces conditions d'ailleurs qu'elles ont été observées pour la première fois. Il est donc plus commode d'opérer

avec de petites quantités de matière, 4 à 5 grammes de peroxyde d'osmium, par exemple ; l'expérience peut alors être achevée en trois ou quatre heures.

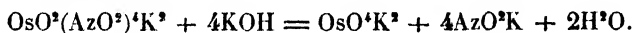
L'analyse a démontré que les cristaux rouge orangé étaient anhydres et répondaient à la composition



ils constituent donc l'osmylnitrite de potassium.

III. — Le temps ne nous a pas encore permis de faire de ce sel une étude complète ; nous signalerons néanmoins dès maintenant quelques-unes de ses réactions :

1° Traité par une solution étendue de potasse, l'osmylnitrite de potassium se dissout, et la liqueur prend la teinte rouge violacé de l'osmiate  $\text{OsO}^4\text{K}^2$  :



La réaction est exactement celle que présentent dans les mêmes conditions l'osmyloxalate et l'osmysulfite.

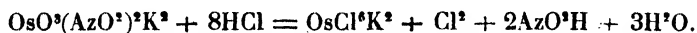
2° Lorsqu'on mélange à froid une dissolution d'osmylnitrite de potassium et une dissolution d'osmiate de potassium, on retrouve après évaporation convenable des aiguilles noires d'osmyloxynitrite :



Ce fait apporte une nouvelle preuve en faveur de la constitution attribuée à l'osmyloxynitrite ; il démontre de plus l'étroite liaison existant entre les deux azotites complexes de l'osmium. On ne s'étonnera donc pas que dans ce qui va suivre nous menions de front l'étude des deux sels.

3° Mettons quelques cristaux de l'osmyloxynitrite en présence d'une solution étendue et froide d'acide chlorhydrique, il se produit un dégagement de vapeurs nitreuses ; puis la liqueur redevient limpide, elle possède une couleur rouge brun foncé et contient un sel plus soluble que le chloroosmiate de potassium. Faisons évaporer lentement, en ayant soin de ne pas trop élever la température ; il se déposera des octaèdres rouge brun foncé rappelant les octaèdres réguliers du chloroosmiate, mais qu'on ne saurait confondre avec ceux-ci, car ils agissent sur la lumière polarisée. Ce sont les cristaux d'un sel chloro-azoté que nous étudierons plus tard.

On obtient, au contraire, le chloroosmiate de potassium en faisant agir, sur l'osmyloxynitrite, de l'acide chlorhydrique concentré à température élevée. La réaction peut se formuler :



Elle est de tout point semblable à celle obtenue avec l'osmyloxalate de potassium (*Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 19 juillet 1900), mais elle ne peut donner sur la constitution de l'osmyloxynitrite des indications aussi précises que celles fournies à propos de l'osmyloxalate, car le chlore dégagé oxyde l'acide azoteux, et ce serait peine perdue que d'essayer de le doser exactement.

Les mêmes résultats peuvent être observés quand on fait agir l'acide chlorhydrique sur l'osmylnitrite de potassium; toutefois le passage du sel chloroazoté au chloroosmiate se fait avec plus de difficulté : il faut provoquer l'ébullition du mélange et la prolonger quelque temps, pour que la transformation soit complète.

Qu'il s'agisse de l'osmyloxynitrite ou de l'osmylnitrite, le produit final de l'action de l'acide chlorhydrique est toujours uniquement constitué par du chloroosmiate : on pourra donc utiliser ces réactions pour obtenir facilement ce sel en parfait état de pureté. J'ai montré dans une communication antérieure (*Ibid.*, séance du 24 janvier 1901) qu'en faisant agir sur l'osmyloxalate de potassium l'acide iodhydrique au lieu de l'acide chlorhydrique, on pouvait obtenir un composé inconnu jusqu'alors; l'iodoosmiate de potassium. Depuis, j'ai reconnu que le grand obstacle à une bonne préparation de ce sel était la présence, dans l'eau-mère, d'acide oxalique qui cristallise en même temps que lui; il est probable qu'en mettant à profit l'action de l'acide iodhydrique sur les azotites complexes de l'osmium, l'iodoosmiate s'obtiendra plus facilement.

IV. — Il résulte de la constitution même des deux azotites complexes de l'osmium que ces composés doivent être peu stables. Ce peu de stabilité a été constaté à diverses reprises. Si l'on écrase dans un mortier quelques cristaux d'osmyloxynitrite ou d'osmylnitrite, on perçoit immédiatement l'odeur des vapeurs nitreuses et celle du peroxyde d'osmium; l'osmylnitrite exposé à la lumière solaire ne tarde pas à s'altérer, des cristaux de peroxyde d'osmium se déposent sur les parois



du tube qui le contient, et du bioxyde d'azote se dégage; un choc violent sur le tube peut aussi provoquer le même phénomène. Il n'en est pas moins vrai que ces deux sels sont très nettement définis, et l'on peut espérer obtenir, avec d'autres métaux que le potassium, des composés de constitution analogue. Bien plus, les résultats obtenus en les soumettant à l'action de l'acide chlorhydrique permettent d'affirmer que ces azotites complexes serviront de point de départ dans la préparation de diverses séries nouvelles.

---

### *Séance du 18 juillet 1901*

PRÉSIDENCE DE M. SARRAN

---

M. Barbarin dépose sur le bureau de la Société un Mémoire dont il demande l'impression. Ce travail sera soumis à l'examen de MM. de Tilly et Cousin.

---

### **Sur les siliciures de cobalt, de cuivre et de fer;**

Par M. E. VIGOUROUX

---

*Siliciures de cobalt.* — Dans une communication antérieure (2 mai 1901), j'ai exposé qu'en faisant agir le chlorure de silicium sur le nickel, on formait le corps  $\text{SiNi}^3$ . Cette même opération, répétée sur le cobalt, a, de même, engendré le corps  $\text{SiCo}^3$ , de propriétés analogues, qui, traité, au four à réverbère, par le silicium en excès, dans un courant d'hydrogène, a cédé ensuite, après attaque par la lessive de soude, un autre alliage de formule comprise entre  $\text{Si}^2\text{Co}$  et  $\text{Si}^3\text{Co}^3$ . C'est le fer, entrant dans la constitution de la matière de la nacelle où l'on opère, qui intervient dans la réaction et empêche la détermination exacte de la formule, par suite de la formation d'un siliciure de fer qu'il est difficile de séparer. Je reviendrai, plus tard, sur cette opération.

*Siliciures de cuivre.* — Le chlorure de silicium passant à saturation sur le cuivre vers  $1200^\circ$  le transforme en siliciure et chlorure cuivreux qui se volatilise. Le lingot résiduel accuse une diminution de poids d'environ 20 0/0 et renferme moins de 5 0/0 de silicium combiné. Ce corps, repris par le silicium en excès, en fournit un second qui,

dépouillé par la soude de l'excès de métalloïde non entré en réaction, renferme une proportion de silicium combiné voisine de 10 0/0. Telle est la quantité maxima de silicium susceptible de rester combinée avec le cuivre dans les conditions expérimentales ordinaires et en laissant l'alliage revenir lentement à la température ordinaire. Peut-être les siliciures de cuivre à teneur plus élevée, obtenus au four électrique par différents chimistes, ne seraient-ils que le résultat d'équilibres spéciaux, conséquences de très hautes températures, comme l'admet M. de Chalmot; ces équilibres, instables à des températures plus basses, ne pourraient se maintenir qu'à la faveur de refroidissements très brusques, capables d'empêcher la séparation d'une partie du silicium combiné.

*Siliciures de fer.* — En faisant agir le chlorure de silicium sur le fer, Frémy (*Encyclopédie*, article *Fer*) formait le siliciure  $\text{SiFe}$ , facilement attaquant par les alcalis fondus, mais réfractaire à l'action des acides et de l'eau régale, soluble seulement dans le mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique. Plus tard, M. Lebeau (*Comptes rendus de l'Académie*, t. CXXXII, n° 11), par l'action du siliciure de cuivre sur le fer, préparait, au four électrique, le même composé  $\text{SiFe}$ , à l'état cristallisé, jouissant de propriétés chimiques semblables. J'ai repris l'expérience de Frémy, en opérant à une température voisine de  $1200^{\circ}$  et en entraînant parfois le chlorure de silicium au moyen d'un courant d'hydrogène pur et sec. L'opération durait trois heures ou quatre heures. Après la réaction, qui était très vive, la nacelle contenait un lingot fondu de poids plus faible (la perte de poids était d'environ 42 0/0); à la suite de la nacelle, s'était condensé du chlorure ferreux en abondance, mélangé à de petits grains métalliques. Le siliciure de fer ainsi formé se montre plus sensible à l'action des réactifs que celui découvert par Frémy; non seulement les alcalis concentrés et chauds l'attaquent, de même que l'acide nitrofluorhydrique, mais encore l'eau régale, l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique. Il n'y a guère que l'acide azotique dont l'action soit assez faible. Vis-à-vis des réactifs il se comporte comme le composé  $\text{SiFe}^*$  préparé à l'état cristallisé par M. Moissan, au four électrique (*Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 1722). Du reste, soumis à l'analyse, il présente la même composition.

Ce siliciure  $\text{SiFe}^*$  a été chauffé, au four à réverbère, à la température de fusion de la porcelaine, avec un excès de silicium. Le culot, fondu

et très cassant, repris successivement par la soude, pour détruire le silicium libre, et par l'eau régale, pour entraîner les siliciures à teneur faible en silicium, a abandonné un résidu métallique répondant à la formule  $\text{Si}^3\text{Fe}$ . Ce résidu est attaquant par la potasse et soluble dans l'acide fluorhydrique; les autres acides, de même que l'eau régale, sont sans effet. Le même corps a encore pu être obtenu, au four à réverbère, en chauffant, avec du silicium en excès, soit du fer métallique, soit de l'oxyde de fer et reprenant ensuite le lingot successivement par la soude et par l'eau régale, comme précédemment. Il en résulte, qu'à la température du ramollissement de la porcelaine, la proportion maxima du silicium susceptible de se combiner avec le fer correspond au composé  $\text{Si}^3\text{Fe}$ . Pour une teneur supérieure, l'alliage renferme du silicium libre qu'il est possible d'isoler sous sa forme cristalline par un traitement à l'acide fluorhydrique. M. de Chalmot, d'un côté, M. Labeau, de l'autre, étaient déjà arrivés au même résultat en expérimentant à la température du four électrique.

*Conclusion.* — Le chlorure de silicium, passant à saturation sur le fer, à la température d'environ  $1200^\circ$ , donne naissance au composé  $\text{SiFe}^3$ . Je me propose de poursuivre l'expérience de Frémy et de rechercher dans quelles conditions se forme son siliciure  $\text{SiFe}$ .

### **Exposé sommaire des résultats obtenus dans l'action d'une haute température sur le mélange de fluosilicate, d'aluminium et d'un oxyde métallique;**

Par M. E. VIGOUROUX.

---

Les différents lingots obtenus en chauffant dans des creusets en terre de l'aluminium en fragments avec du fluosilicate de potassium et un oxyde métallique en poudre intimement mélangés étaient dépouillés de leur aluminium et de leur silicium libres par des attaques répétées à la lessive de soude, suivies de lavages rapides à l'acide acétique étendu. Dans ces conditions, on pouvait isoler certains alliages, que des traitements aux acides auraient certainement fait disparaître. On séparait ensuite tous ces grains métalliques résiduels, cristallins ou non, homogènes ou hétérogènes au moyen d'agents appropriés, et l'on en recherchait la composition.

Après bien des tâtonnements, on s'est arrêté à la méthode d'analyse suivante : attaquer le corps par le chlore sec à chaud ; le chlorure de silicium et les autres chlorures volatils étaient recueillis dans l'alcool que l'on évaporait ensuite en présence d'eau ou d'acide azotique. Dans le résidu, se trouvait la silice plus ou moins impure, que l'on séparait des métaux par insolubilisation.

Le fer, à l'état d'oxyde, a fourni des grains métalliques, blanchâtres, jaunissant à l'air, facilement solubles dans les acides, même étendus, susceptibles d'être attaqués par les alcalis chauds et concentrés. Les proportions des trois éléments combinés variaient avec les quantités relatives de trois substances mises en jeu et avec la température de l'opération. Des fois la majeure partie de l'oxyde de fer se retrouvait dans la scorie. Aucun des nombreux échantillons, préparés jusqu'à ce jour, n'a présenté une forme nettement cristalline. Il en est de même de ceux qui ont été formés par action directe, c'est-à-dire en chauffant ensemble les trois éléments dans un courant d'hydrogène. On n'a pas rencontré, jusqu'ici, du siliciure de fer dans les différents produits de réaction ; mais, aux cours d'expériences effectuées aux plus hautes températures des fours à réverbère, il s'est dégagé du siliciure d'hydrogène, fait que j'ai constaté depuis longtemps, dans beaucoup de circonstances, en particulier toutes les fois que l'hydrogène libre s'est trouvé en présence du silicium.

Le nickel, à haute température, donne naissance à des alliages comparables à ceux que forme le fer. Ces alliages sont, pour la plupart, attaqués par les acides ; un d'entre eux a résisté à leur action et a pu être isolé et analysé. Quelques métaux enfin, engendrent en même temps des siliciures, ces derniers généralement plus réfractaires à l'action des réactifs ; nous en continuons l'étude.

## **Sur quelques sels complexes de l'osmium ;**

Par M. L. WINTREBERT.

---

Diverses communications antérieures<sup>(1)</sup> ont signalé l'existence et les propriétés d'un certain nombre d'osmyloxyalates ; dans la séance du 24 janvier 1901, j'ai montré de plus comment on pouvait former, à partir de l'osmyloxyalate de potassium, le premier terme d'une série

<sup>(1)</sup> *Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séances du 29 juin 1899, du 19 juillet 1900, du 24 janvier et du 7 mars 1901.

nouvelle : l'iodoosmiate de potassium. De nouveaux résultats sont venus s'ajouter à ceux déjà obtenus dans ces deux ordres de faits. La présente note a pour objet de les exposer.

I. Si l'on agite avec des cristaux d'osmyloxyalate d'argent une solution chaude de chlorure de magnésium, il vient un liquide brun qui, séparé du chlorure d'argent précipité et promptement refroidi, laisse déposer une poudre cristalline jaune d'or. Cette poudre contient manifestement l'osmyloxyalate de magnésium, mais aussi une petite quantité d'oxalate de ce métal. L'eau mère qui lui donne naissance s'altère en effet très rapidement, et, parmi les produits de sa décomposition, se trouvent le peroxyde d'osmium dont on perçoit l'odeur pénétrante, et l'oxalate de magnésium, qu'on recueille en même temps que l'osmyloxyalate non décomposé.

Des particularités analogues ont déjà été signalées à propos de l'osmyloxyalate de calcium (séance du 7 mars 1901); il semble donc que les osmyloxyalates soient d'autant plus instables que le métal qui les différencie est plus éloigné des métaux alcalins dans la classification des éléments. Ainsi, l'on ne pourra très probablement obtenir à l'état pur des osmyloxyalates métalliques; toujours ils seront souillés par les produits de leur propre décomposition.

II. La préparation d'osmyloxyalates d'amines est, au contraire, très facile. On obtiendra par exemple le sel de méthylamine en traitant par le chlorhydrate de méthylamine des cristaux d'osmyloxyalate d'argent. Mais ici l'eau mère est beaucoup plus stable, surtout en présence d'une petite quantité d'acide oxalique; on peut la laisser refroidir lentement, et il se dépose alors de fines aiguilles jaune brun rappelant l'osmyloxyalate de potassium. Ces aiguilles sont assez peu solubles à froid; par suite, le rendement est très satisfaisant. L'analyse a démontré qu'elles répondaient à la composition :



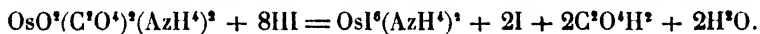
De même, en substituant le chlorhydrate d'éthylamine à celui de méthylamine, on obtient d'assez beaux cristaux jaune brun peu solubles à froid, dont la formule est :



C'est l'osmyloxyalate d'éthylamine.

Si l'on opère de la sorte avec un certain nombre d'amines de la série grasse et même de la série aromatique, on pourra sans doute obtenir les osmyloxalates correspondants. Le fait est d'autant plus intéressant que l'osmium n'avait fourni, jusqu'à présent, avec les ammoniacques composées, aucun sel complexe. Bien plus, une fois ces composés obtenus, les réactions générales des osmyloxalates permettront de passer à des produits appartenant à d'autres séries. Déjà, par l'action des acides chlorhydrique et bromhydrique sur les osmyloxalates de méthylamine et d'éthylamine, des sels ont été formés qui, selon toute vraisemblance, sont les chloroosmiates et les bromoosmiates de méthylamine et d'éthylamine. Ces réactions paraissent donc devoir se prêter à l'obtention d'un assez grand nombre de sels nouveaux ; mais leur préparation ne sera pas sans présenter quelques difficultés pratiques. En effet, l'osmyloxalate d'argent, point de départ de ces opérations, est d'une préparation délicate et ne s'obtient pas avec un rendement supérieur à 50 0/0. En outre, l'acide oxalique mis en liberté par l'action des hydracides sur les osmyloxalates cristallise en même temps que les chloroosmiates et bromoosmiates formés, et il sera toujours assez difficile de recueillir des sels bien purs.

III. L'iodoosmiate d'ammonium s'obtient de la même manière que l'iodoosmiate de potassium : on traite des cristaux d'osmyloxalate d'ammonium par une solution assez concentrée de gaz iodhydrique :



On chauffe à 70° pour que l'action soit complète, la majeure partie de l'iode mis en liberté est ainsi éliminée à l'état de vapeurs. La liqueur possède alors une teinte noir violet très intense ; par refroidissement elle abandonne de petits octaèdres réguliers noir bleu d'acier répondant à la composition :



C'est l'iodoosmiate d'ammonium. Ce sel n'est pas très soluble à froid et l'on peut toujours en obtenir une certaine quantité avant l'apparition des cristaux d'acide oxalique. Cette particularité rend sa préparation relativement aisée, plus aisée que celle de l'iodoosmiate de potassium.

Les solutions aqueuses de l'iodoosmiate d'ammonium ont une coloration violette, extrêmement foncée. Lentement à froid, très rapidement

à chaud, elles s'altèrent en donnant une poudre noire amorphe. L'addition d'un peu d'acide iodhydrique leur donne de la stabilité, pas assez cependant pour empêcher que la décomposition ne se produise au voisinage de l'ébullition.

Chauffés dans un courant d'hydrogène, les cristaux obtenus demeurent inaltérés à une température supérieure à 300°; placés dans les mêmes conditions, les cristaux d'acide oxalique disparaissent par sublimation ou décomposition un peu au-delà de 100°. En portant dans un courant d'hydrogène à 200° environ les produits cristallisés retirés de l'eau-mère après évaporation à une douce chaleur, on peut donc obtenir une nouvelle quantité d'iodoosmiat en parfait état de pureté.

## Sur les combinaisons salines de l'Iridium ;

Par M. M. VÈZES.

I. Comme le platine (*Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 30 avril 1896), le palladium (même recueil, séance du 17 mars 1898) et l'osmium (même recueil, séance du 29 juin 1899), l'iridium présente à un haut degré les caractères d'un métalloïde. Pour lui en effet, comme pour ces métaux, les seules combinaisons bien connues qui présentent le caractère de sels bien définis et bien cristallisés sont des sels d'acides complexes, où l'iridium figure seulement dans le radical acide, et où le rôle d'élément basique est joué par un autre métal, par exemple un métal alcalin.

Ces composés salins se classent, comme ceux du platine et du palladium, en deux groupes distincts :

1° Les iridisels, dérivés de l'iridium quadrivalent, et dont les principaux représentants (en se bornant à citer pour chaque famille le sel de potassium) sont les suivants :

Chloroiridates.....	$\text{IrCl}^6\text{K}^3$
Bromoiridates.....	$\text{IrBr}^6\text{K}^3$
Iodoiridates.....	$\text{IrI}^6\text{K}^3$

Ces sels, auxquels on peut attribuer la formule générale  $\text{IrX}^6\text{K}^3$ , correspondent exactement aux platisels, palladisels et osmisels : ils

sont isomorphes des chloroplatinates  $\text{PtCl}^6\text{K}^3$ , chloropalladates  $\text{PdCl}^6\text{K}^3$ , chloroosmiates  $\text{OsCl}^6\text{K}^3$ .

2° Les iridosels, dérivés de l'iridium trivalent, et dont les principaux sont :

Chloroiridites.....	$\text{IrCl}^6\text{K}^3$
Bromoiridites.....	$\text{IrBr}^6\text{K}^3$
Iodoiridites.....	$\text{IrI}^6\text{K}^3$
Iridonitrites.....	$\text{Ir}(\text{AzO}^3)^6\text{K}^3$
Iridocyanures (1).....	$\text{IrCy}^6\text{K}^3$

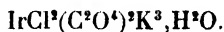
Comme on le voit, ces sels, auxquels on peut attribuer la formule générale  $\text{IrX}^6\text{K}^3$ , ne correspondent pas, malgré l'analogie de dénomination, aux platosels et palladosels, qui dérivent du platine ou du palladium divalent, et ne contiennent que deux atomes de métal alcalin :  $\text{PtX}^4\text{K}^2$  et  $\text{PdX}^4\text{K}^2$ . Ils correspondent au contraire à certains sels de l'osmium trivalent, les chloroosmites  $\text{OsCl}^6\text{K}^3$ , et surtout aux sels analogues du rhodium, les chlororhodites trimétalliques  $\text{RhCl}^6\text{K}^3$ .

Dans ces formules générales, X représente un radical acide monovalent ( $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{AzO}^3, \text{Cy} = \text{CAz}$ ), dérivant d'un sel de potassium  $\text{KX}$  par perte d'un atome de potassium ( $\text{KCl}, \text{KBr}, \text{KI}, \text{AzO}^3\text{K}, \text{CAzK}$ ).

Comme dans le cas des combinaisons salines du platine et du palladium, il est possible d'obtenir des iridosels de même forme  $\text{IrX}^6\text{K}^3$ , mais dans lesquels X<sup>2</sup> représente un radical acide divalent, dérivant du sel de potassium  $\text{K}^2\text{X}^2$  d'un acide bibasique  $\text{H}^2\text{X}^2$  par perte de deux atomes de potassium. A cette définition correspondent les séries suivantes :

Iridosulfites.....	$\text{Ir}(\text{SO}^3)^3\text{K}^3$
Iridosulfates.....	$\text{Ir}(\text{SO}^4)^3\text{K}^3$ .

II. En cherchant à préparer un iridooxalate  $\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{K}^3$ , qui serait analogue aux sels précédents, nous avons obtenu un sel mixte, intermédiaire entre cet iridooxalate et le chloroiridite, et qui correspond à la formule



Ce composé s'obtient par double décomposition entre le chloroiri-

(1) Au point de vue qui nous occupe ici, ce nom est celui qui convient aux cyanures complexes de l'iridium; mais on préfère généralement les désigner par le nom de iridicyanures, qui a l'avantage de mettre en évidence l'analogie de formules que présentent ces sels avec les rhodicyanures, chromicyanures, manganicyanures et ferricyanures  $\text{MCy}^6\text{K}^3$ .





**I. A. R. I. 75.**

IMPERIAL AGRICULTURAL RESEARCH  
INSTITUTE LIBRARY  
NEW DELHI.

[illegible]